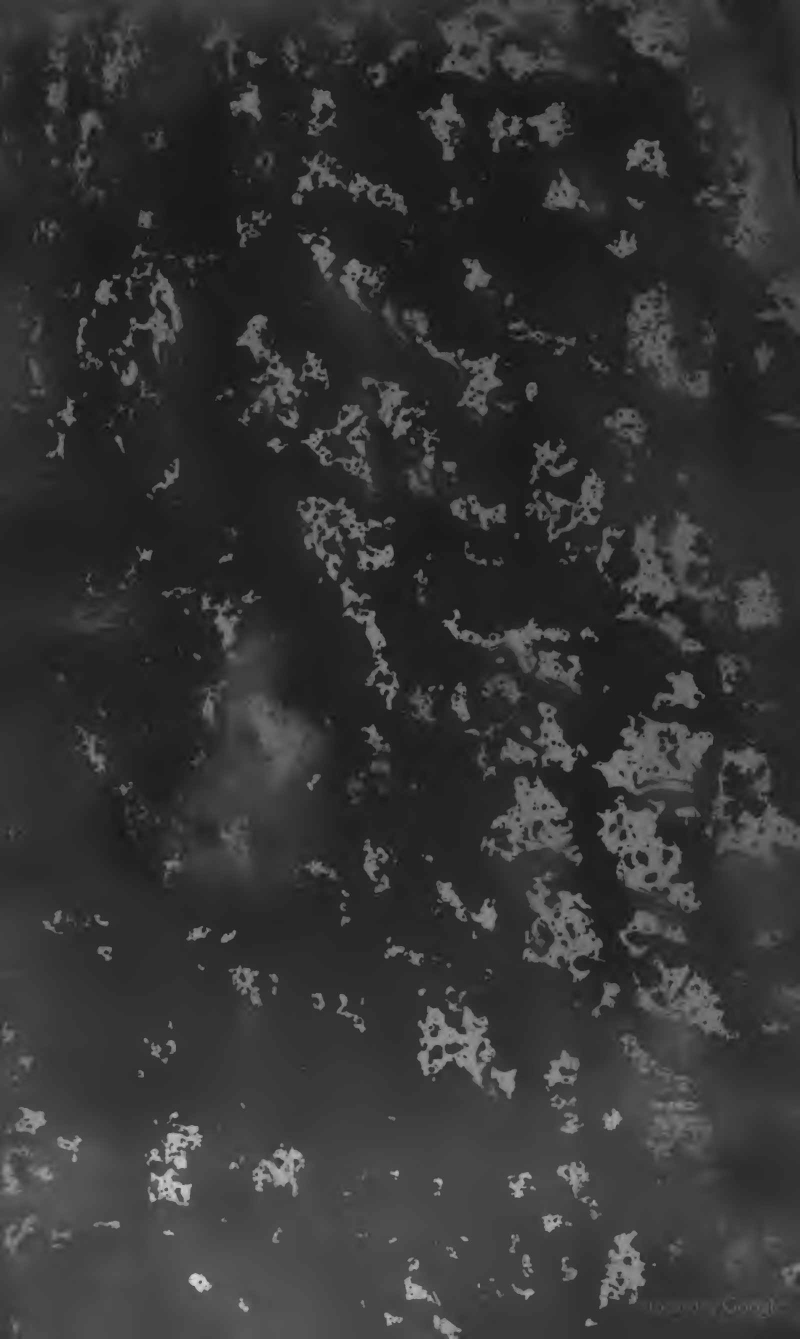






ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1843.

A LEIPZICK,
CHEZ MICHELSEN.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME NEUVIÈME.



PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1843.



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

EXTRAIT D'UN RAPPORT ADRESSÉ A M. LE MARÉCHAL DUC DE DALMATIE, MINISTRE DE LA GUERRE, PRÉSIDENT DU CONSEIL, SUR UNE ALTÉRATION EXTRAORDINAIRE DU PAIN DE MUNITION ;

Par une Commission spéciale composée de MM. *de Joinville,* sous-intendant militaire, président ; *Moizin,* membre du conseil de santé des armées ; *Brault, id.* ; *Bénier,* officier principal, gérant le service des vivres à Paris ; *Chartier,* syndic des boulangers de Paris ; *Dumas,* membre de l'Institut ; *Pelouze,* membre de l'Institut, et *Payen,* membre de l'Institut, rapporteur.

Une altération grave, extraordinaire, survenue dans les pains distribués aux troupes de la place de Paris, et de plusieurs autres places en France, durant les chaleurs de l'été dernier, vous fut signalée d'abord par le conseil de santé des armées. Dans votre sollicitude pour le bien-être des troupes, vous avez confié à une Commission spéciale l'importante mission de rechercher la véritable nature de cette altération, ses principales causes et les circonstances de son envahissement rapide, d'indiquer enfin les moyens d'éviter le retour de ce fâcheux accident.

La Commission, comprenant la difficulté de la tâche qu'elle s'empressait d'accepter, s'est aussitôt livrée à l'examen approfondi de la question et aux nombreuses expériences qui pouvaient l'éclairer.

Ses membres, d'accord sur les faits qu'ils ont observés ou recueillis, et soumis entre eux à une discussion attentive, viennent avec confiance, monsieur le Ministre, vous présenter les résultats de leurs délibérations sur les questions qu'ils étaient chargés de résoudre, et dans l'ordre méthodique où elles étaient posées par vos instructions. D'abord, ils sont heureux de pouvoir vous le dire, en ce qui touche le phénomène, ses causes, les moyens d'en prévenir le retour en améliorant le pain des troupes, le problème leur semble complétement résolu.

Le premier soin des membres de la Commission fut d'examiner la nature même de l'altération des pains ; ils savaient déjà que la science s'en était vivement préoccupée : MM. Léveillé, Montagne et Decaisne cherchaient à déterminer l'espèce de végétation cryptogamique développée dans les pains de munitions. M. de Mirbel, et l'un des membres de la Commission avaient fait l'analyse microscopique et chimique de cette production anormale. Pendant les travaux de la Commission, M. le préfet de police a consulté le conseil de salubrité relativement à quelques cas rares de moisissures rouges constatées sur des pains confectionnés par les boulangers de Paris avec des farines de deuxième qualité ; M. Leroy-Desbarres nous avait envoyé quelques remarques sur ces végétations.

Nous avons tenu compte des renseignements qui nous sont parvenus de toutes ces sources.

Si nous annonçons que des faits rapportés par M. Marchand, naturaliste, Duvivier, chirurgien des armées, et plusieurs médecins vétérinaires ou cités par les membres du conseil de salubrité, démontrent les effets nuisibles des champignons du pain sur les animaux qui en furent momentanément nourris, nous devons ajouter qu'aucune observation de ce genre ne pouvait heureusement avoir lieu chez les hommes, car l'aspect de ce pain, son odeur désagréable, la poussière rougeâtre et fétide émanée de ses

morceaux rompus, inspiraient un tel dégoût qu'il fut partout rebuté.

Les rapports des médecins militaires s'accordent à prouver d'ailleurs que les sporules, en si faible quantité avant le développement des champignons, n'ont pas eu d'influence sensible sur la santé des soldats (1). Dès l'origine de cette altération, plusieurs précautions utiles avaient été prises par l'administration, et la Commission s'est empressée d'en indiquer quelques autres qui furent aussitôt adoptées, savoir : 1° une addition graduellement portée à 50 pour 100 des bonnes farines de 1842 aux farines suspectes de 1841 ; 2° une diminution notable de la proportion d'eau trop grande, admise jusqu'ici dans la confection du pain ; 3° une augmentation de la dose de sel marin, qui paraissait être trop faible, et qui de $1^{k},6$ fut portée à 3 kilogr. pour 1 000 kilogrammes de farine sèche.

---

(1) L'opinion qui admet d'une manière générale les dangers des moisissures s'appuie sur des preuves trop positives néanmoins, pour qu'on puisse regarder comme indifférente la présence de ces moisissures ou de leurs germes dans les aliments ; ainsi, quoique les germes des moisissures qui nous occupent n'aient occasionné aucun accident, nous nous garderions bien de généraliser ce fait, et nous regardons les moisissures comme dangereuses en général, en nous fondant sur les faits suivants :

1°. Diverses affections graves, parfois inaperçues en raison de leur marche lente, tirent leur origine de végétations cryptogamiques, fixées dans les tissus des animaux.

2°. La grande famille des champignons contient un nombre considérable d'espèces vénéneuses.

3°. Les aliments anciennement préparés et renfermant des moisissures ont souvent occasionné des empoisonnements ou des accidents graves.

4°. Les lieux où dominent les conditions du développement de ces végétations sont généralement insalubres ; on serait tenté de rapprocher ces faits des observations sur les maladies endémiques qui apparaissent subitement dans les lieux jusque-là couverts d'eau, au moment où le sol mis à découvert présente les circonstances d'humidité favorables aux mêmes productions végétales.

5°. Un grand nombre d'observations en Allemagne et en France, recueillies et discutées par M. Marchand, ont indiqué les influences fâcheuses, pour la santé des animaux, des fourrages sur lesquels s'étaient développées certaines végétations cryptogamiques.

Ces mesures furent suivies d'une amélioration prompte et durable dans la qualité du pain.

Nature de la substance rouge. — Les caractères extérieurs de la substance rouge-orangée développée sur les pains, son odeur spéciale, l'inspection au microscope, ne pouvaient laisser de doutes sur sa nature. C'était évidemment une végétation cryptogamique; quant à l'espèce de plante, elle a paru nouvelle, et nous l'avons, de l'avis de M. Léveillé, qui s'est occupé avec tant de soins et de succès de travaux scientifiques sur cette partie de la botanique, et d'accord avec M. de Mirbel, rangée dans le genre *Oïdium;* adoptant au surplus le nom d'*Oïdium aurantiacum,* que proposait M. Léveillé.

Les figures *aa*, *Pl. I*, indiquent l'aspect extérieur de cette végétation, *a'* une coupe montrant la zone colorée en rouge briqueté, par le développement des sporules et la portion centrale d'où partent les tigellules.

En *c* et *d* on voit des ramifications isolées de cette plante : les détails de son organisation seront exposés dans la légende de la planche.

Une autre moisissure analogue, presque toujours développée simultanément, offre des filaments tubuleux, blanchâtres, plus allongés, moins serrés les uns contre les autres, et produisant à leur extrémité supérieure des sporules de couleur rouge violacée comme on peut le remarquer dans les figures *ii*, indiquant la plante vue à l'œil nu; *j*, *k*, *k'* montrant des détails observés sous le microscope à l'aide de grossissement graduellement augmentés. (*Voir* la légende, page 20.) Il s'y joint parfois encore diverses moisissures communes, et notamment le *Penicilium glaucum.*

Circonstances favorables au développement des champignons du pain. — Les plus rapides et abondantes productions des champignons rouges ont été obtenues sous les influences suivantes réunies : 1° humidité du pain à 0,46 d'eau (ou 0,515 dans la mie), et de l'air à 90 degrés

de l'hygromètre; 2° température élevée de 30 à 40 degrés, qui fut parfois atteinte l'été dernier dans les baraques des camps sous Paris; 3° grande quantité de remoulage adhérent à la croûte inférieure; 4° enfin, accès de la lumière.

Quant à cette dernière influence, elle s'exerce d'une façon remarquable, lors même qu'il semblerait douteux qu'elle pût pénétrer jusqu'à ces végétations : en voici des exemples. Deux pains placés chauds encore l'un sur l'autre, et enveloppés dans du papier gris, furent examinés au bout de six jours: la planche en bois sur laquelle avait reposé ce paquet était alors couverte, dans un espace circulaire concentrique au-dessous du premier pain, de flocons rouges dont une partie restée adhérente au papier correspondait avec les champignons fixés sur la croûte inférieure, et dont les filets et les sporules avaient traversé le papier.

A la partie inférieure du second pain, de nombreux champignons rouges s'étaient également développés; on les retrouvait abondants encore dans les cavités de la mie des deux pains, surtout dans celles qui communiquaient avec quelques cavités immédiatement sous la croûte.

Cette observation résume l'exposé de faits nombreux reproduits à différentes reprises sous nos yeux; elle indique la tendance de cette végétation à se développer dans les points où la vapeur se condense, et de préférence encore à partir du dessous du pain, surface qui diffère du reste de la croûte par la présence du remoulage employé pour l'enfournement.

Afin de reconnaître si la coloration était due à la lumière, même excessivement affaiblie, nous essayâmes de l'exclure complétement, en plaçant un morceau de pain dans un flacon en verre contenant 10 grammes d'eau, entouré de papier noir, et renfermé lui-même dans un vase en bronze épais de un demi-centimètre.

Les champignons se développèrent un peu moins abon-

dants que sur un fragment du même pain exposé à la lumière, dans des conditions égales d'ailleurs.

Pendant plus de huit jours, les premiers restèrent entièrement blancs (*voir* figure *b*), tandis que les seconds, figure *a*, *a'*, étaient recouverts de leurs sporules rouges; mais, chose remarquable, la coloration se manifesta sur les champignons blancs, lorsqu'on les eut exposés pendant deux heures à la lumière.

Formes et analyses microscopiques des champignons rouges. — Les figures jointes à ce Rapport et dessinées soit dans leurs dimensions naturelles, soit à l'aide d'un grossissement de 500 et de 1 000 fois le diamètre, montrent les formes et les couleurs normales des deux végétations cryptogamiques, ainsi que la végétation obtenue dans l'obscurité. On y remarque, en outre, les effets des réactions qui indiquent leur composition immédiate. (*Voir* la légende, page 20.)

Composition chimique des champignons du pain, et phénomènes dépendants de l'activité de leur végétation. — Afin de mieux connaître la nature intime de cette production, l'un de nous avait, de concert avec M. de Mirbel, fait intervenir des réactions chimiques sous le microscope, et nous nous étions assurés que les filets rameux, les articles et les sporules sont formés d'une enveloppe double, dont une partie de l'épaisseur offre les propriétés caractéristiques de la cellulose, tandis que la matière abondante contenue dans les cavités tubulaires et sphéroïdales présente les caractères des substances azotées, et laisse apercevoir une huile disséminée dans leur masse interne.

Les analyses immédiates et élémentaires sont venues justifier ces aperçus en extrayant de ces champignons 0,018 d'huile et 0,068 d'azote; outre leur matière organique, ils contiennent, desséchés, 0,05 de substance minérale, composée surtout de phosphate de chaux.

Aucune de ces observations n'était inutile à la solution

du problème qui nous occupe; chacune d'elles, au contraire, pouvait indiquer les parties *du grain* plus propres à servir d'aliments à ces champignons et à leurs congénères en général.

Mais il restait encore à reconnaître si ces plantes puisaient réellement leur nourriture dans le pain dont elles devenaient ainsi de vrais parasites. Les résultats très-nets des deux expériences suivantes mirent ce fait curieux en pleine évidence.

Substances puisées dans le pain et consommées par la végétation cryptogamique avec production de chaleur. — Un pain de la manutention, transporté chaud à notre laboratoire, fut découpé en dix tranches aboutissant à l'axe; sur chacune des faces des tranches on ensemença la mie avec des sporules et des champignons extraits d'un pain infecté. Un thermomètre fut placé dans l'axe, on serra fortement toutes les tranches à l'aide d'une corde; le pain ainsi maintenu fut enveloppé de plusieurs doubles de papier, posé dans une capsule contenant un peu d'eau, puis recouvert de deux enveloppes en laine.

La température au thermomètre était de + 33 degrés, elle s'abaissa d'abord en huit heures à + 25 degrés (l'air extérieur étant à 17°,5); mais dès lors elle s'éleva rapidement, et parvint en douze heures à 48°,50, se maintint à ce terme pendant onze heures, puis descendit très-lentement (en cinquante-quatre heures) à + 20 degrés.

La végétation avait produit son plus grand effet à une température soutenue de + 48°,50. Il était bien naturel de penser qu'une consommation notable de la substance du pain avait développé une aussi grande quantité de chaleur; en effet, des pesées et dessiccations comparatives prouvèrent que la perte de substance était égale aux 0,2 du poids du pain, non compris la portion transformée en champignons qui avaient envahi toutes les vacuoles de la mie.

Ainsi donc, les champignons tirent leur aliment du pain

lui-même; leur composition intime montre que la matière azotée, une substance grasse et le phosphate de chaux doivent surtout concourir à leur développement.

Il fallait rechercher si ces composés se trouvaient en proportions différentes, d'une part, dans les farines de gruau, et les farines de première qualité avec lesquelles on a obtenu généralement des pains exempts de champignons, et, de l'autre, dans les farines des manutentions qui ont donné lieu aux développements des champignons rouges, dans la plupart de nos places.

A cet égard, les observations microscopiques et les analyses comparées faites par l'un de nous, dans un travail sur les concrétions et sécrétions des plantes, offraient quelques notions utiles.

Composition organique du fruit du blé. — Effectivement, si l'on examine une tranche d'un grain de blé sous le microscope, on observera (1), 1° une enveloppe *sèche* d'un tissu résistant, c'est l'épisperme; 2° immédiatement au-dessous et formant la superficie du périsperme, une rangée de cellules remplies de matière azotée albuminoïde ou caséeuse, qui recèle une grande partie de la substance grasse des blés; 3° au-dessous de cette couche, les cellules à minces parois qui sont presque entièrement remplies de gluten et d'amidon; 4° au-dessous encore, toute la masse du périsperme qui entre dans les farines blanches ordinaires contient des grains d'amidon plus gros, mais du reste, les mêmes substances que les cellules précédentes; les portions plus blanches encore et plus centrales dans chaque lobe du grain, sont quelquefois extraites par une mouture spéciale, dite des *gruaux blancs*.

Les trois premières couches superficielles entrent en

---

(1) Ces détails microscopiques se trouvent dans le troisième Mémoire sur les développements des végétaux, page 252, *Pl. I, fig.* 12, chez Fortin, Masson, et *Recueil des Savants étrangers*.

grande partie dans la composition du son et des remoulages. L'observation microscopique indique qu'elles doivent être riches à la fois en matière azotée, en substance grasse et concrétions minérales; les analyses élémentaires et immédiates ont justifié pleinement ces prévisions, elles ont démontré que, comparativement avec la farine, ces parties corticales renferment au moins deux fois plus de ces trois substances, dont la dernière est surtout abondante en phosphate de chaux.

Plusieurs notions importantes ressortent de ces observations : on voit d'abord que c'est vers la périphérie du grain que se trouvent les substances plus spécialement propres au développement des champignons; que, d'un autre côté, les mêmes substances, sauf la pellicule *sèche*, conviennent à l'alimentation des hommes, et plus particulièrement de ceux dans le régime desquels la viande et les corps gras manquent le plus.

On remarquera sans doute que ces analyses donnent l'explication de quelques observations des physiologistes sur les qualités nutritives des pains obtenus des grains entièrement moulus comparées avec celles des pains de gruaux blancs; les mêmes analyses ne justifieraient-elles pas aussi un usage, qu'au premier abord on serait tenté de blâmer, et qui cependant se retrouve parmi plusieurs nations chez lesquelles le pain du soldat est confectionné sans extraction aucune de son? C'est ce qu'indiquent les documents officiels qui nous ont été communiqués par l'administration, et qui suivent :

En France, le pain est composé de pur froment.

A Paris, Versailles et Saint-Germain, on blute à 15 pour 100; dans toutes les autres places, le blutage n'est que de 10 pour 100. La ration journalière du soldat est de 750 grammes.

En Algérie, les blés durs sont blutés à 3 ou 5 pour 100,

ou moulus et panifiés sans extraction. Les blés tendres sont blutés à 15 ou 18 pour 100.

En Belgique, le pain est composé de pur froment, on n'en extrait pas le son. Le poids de chaque ration est de 7 hectogrammes trois quarts.

En Sardaigne, le pain est composé de pur froment, l'extraction est de 6 pour 100 de son. Le poids de chaque ration est de 7 hectogrammes 37 grammes.

En Bavière, le pain est composé de $\frac{1}{6}$ de froment, $\frac{4}{6}$ de seigle et $\frac{1}{6}$ d'orge avec extraction de son portée à 10 pour 100. Le poids de la ration est de 9 hectogrammes.

En Prusse, le pain est composé de seigle pur sans aucune extraction de son. La ration est du poids de 1 kilogramme en Russie, comme en Prusse.

En Espagne, le pain est composé de pur froment, avec extraction de 10 pour 100. Le poids de la ration est de 6 hectogrammes 70 grammes.

Si la partie corticale du grain renferme des substances que la nutrition de l'homme utilise, elle est par cela même exposée à devenir le siége du développement des végétaux microscopiques, auxquels elle offre aussi une alimentation bien appropriée.

Occupant d'ailleurs la superficie du blé, cette partie doit être particulièrement infectée par les sporules pulvérulentes, qui plus tard, détachées par la mouture, s'introduisent dans la farine.

On voit donc, qu'en supposant qu'on voulût extraire la totalité du son, il y aurait toujours un grand intérêt à préserver les grains eux-mêmes de toutes les causes d'altérations spontanées : tout nous portait donc à chercher les moyens d'y parvenir.

Il résulte des faits qui précèdent, trois considérations essentielles :

1°. Les sporules des champignons doivent se loger de préférence dans la partie corticale du grain avec laquelle

elles sont naturellement en contact, et qui convient le mieux à leur alimentation.

2°. Lorsqu'on sépare de la farine ces parties superficielles, il faut éviter de les remettre à la surface du pain, comme on l'a fait jusqu'ici dans les procédés usuels de la boulangerie militaire.

3°. Dans tous les cas, l'art de conserver les blés doit surtout être en garde contre les diverses altérations dont ces parties corticales deviendraient le siége, et l'on conçoit bien que ces précautions doivent redoubler dans les localités où le grain tout entier entre dans la confection du pain.

Ces considérations ont vivement frappé votre Commission, elles lui firent un devoir de rechercher avec un grand soin les moyens les plus efficaces à l'aide desquels l'administration de la guerre pourrait mettre les blés à l'abri des diverses altérations spontanées.

Dans nos climats humides, à température très-variable, les blés tendres ou demi-durs, le plus généralement récoltés, sont tellement altérables, que parmi tous les procédés de conservation, un seul chez nous a reçu la sanction de l'expérience: c'est le pelletage dans les greniers. On peut dire que la manipulation ainsi désignée suffirait dans presque tous les cas si elle était assez fréquemment renouvelée. En effet, l'aérage qu'elle produit arrête les fermentations en abaissant la température, et facilite l'évaporation ou la répartition égale de l'humidité accumulée en excès dans quelques parties des tas; elle ménage d'ailleurs la faculté germinative, ce qui donne la preuve que l'embryon conserve une vitalité capable de le défendre contre les altérations spontanées; enfin, le mouvement lui-même imprimé aux grains par le pelletage trouble l'accouplement des charançons, les détermine à sortir des tas de blé, suspend ainsi leur reproduction et leurs ravages. Malheureusement, ces bons effets sont de courte durée; les charançons bientôt

regagnent le grain, et si on leur laisse quelque repos, pullulent de plus belle. Chaque œuf déposé engendre une larve qui creuse le périsperme, dévore la substance farineuse, augmentant ainsi les surfaces exposées aux réactions extérieures et facilement envahies par les sporules des champignons. A toutes ces altérations se joignent les produits de la putréfaction des débris et résidus des insectes.

Le blé, il est vrai, peut alors être nettoyé à l'aide des cribles, tarares et ventilateurs ; bien desséché, il paraît encore coulant et sain ; mais si l'on en remplit aux deux tiers un flacon d'un litre, puis qu'on y ajoute environ deux décilitres d'eau chaude à 70 ou 80 degrés, le flacon bouché et secoué pendant quelques instants, exhale une odeur fétide, nauséabonde, qui accuse la présence des matières altérées, persistantes, après la déperdition d'une partie de la substance nutritive ; si on plonge ces blés dans un excès d'eau, on verra surnager un grand nombre de grains creusés par les larves des charançons. Soumis enfin à la mouture, les farines qu'ils donnent ne sauraient constituer un aliment normal, agréable et salubre ; une température douce et humide suffit pour développer les sporules et couvrir les pains de champignons.

Dans les années où, comme en 1841, les blés ont été récoltés et rentrés humides, ces phénomènes acquièrent une intensité qui les trahit à tous les yeux, et l'on s'en émeut alors jusqu'à ce que les apparences disparaissent ; mais on peut assurer que tous les ans, les mêmes causes, moins actives, agissent cependant, et doivent concourir à ces effets généraux qui nuisent à la santé des populations.

Ce n'est donc pas seulement dans l'intérêt si grave de l'hygiène des armées, mais encore pour améliorer les conditions de l'existence des hommes dans toutes les classes, que la base de l'alimentation générale, le froment, doit être mis à l'abri de toutes ces altérations. Si l'administration militaire adoptait les moyens de résoudre cette grande

question, elle aurait donné un exemple de la plus haute utilité pour toutes les administrations publiques.

Nous avons dit que dans nos climats humides, un pelletage fréquemment renouvelé offrirait le seul moyen assuré de conservation des grains, mais que cette opération était restée jusqu'à ces derniers temps fort incomplète, et en même temps extrêmement coûteuse.

Les membres de la Commission savent qu'à cet égard, des perfectionnements rationnels ont successivement permis d'éliminer les inconvénients reprochés à cette ancienne pratique; qu'enfin, un appareil simple en son principe (le grenier Valery) réalise la pensée d'un pelletage continu et d'une expulsion sans retour de la plus grande partie des poussières, des sporules des champignons, et de tous les charançons du blé.

Cet appareil a été examiné en 1837 par l'Académie des Sciences, qui lui donna son approbation sur le rapport de M. Séguier, et après des expériences suivies durant plusieurs mois.

Il fut alors bien démontré que les grains, même très-humides, enfermés dans cet appareil, peuvent être desséchés spontanément et d'une façon tellement graduée, que leur faculté germinative n'en souffre point. Ils restent à l'abri des animaux rongeurs, de tous mélanges accidentels de corps étrangers, pourvu qu'à des intervalles de temps plus ou moins rapprochés, on imprime à ces sortes de greniers un mouvement de rotation; le grenier Valery doit être surtout très-avantageux pour les établissements de magasinage et de réserve. Son emploi paraît, du reste, économique, à en juger par les comptes suivants :

Compte du prix de conservation appliqué à 1,000 hectolitres.

	Dans les greniers et par le pelletage ordinaire.	Dans un grenier mobile.
Pour une année, 1° intérêts du capital à 5 pour 100.......	400	500
2°. Main-d'œuvre comprise, entrée, pelletage, sortie........................	1125	75
3°. Déchets *réels*, insectes, fermentation, moisissures	300	0
	1825	575
Ainsi, les frais de conservation s'élèveraient annuellement pour 1 hectolitre à......	1 fr. 82 c.	57 c.

En résumé, les principales causes des altérations soumises à notre examen résident dans la mauvaise qualité des blés récoltés humides en 1841, dans les avaries que ces grains ont éprouvées en raison même de ces conditions défavorables pour leur conservation.

Ce fut surtout à la superficie des grains que se fixèrent les sporules des champignons rouges, et l'on comprend que les farines à pains blancs de la boulangerie civile étant débarrassées des parties superficielles du grain par l'extraction complète du son, ont dû par cela même donner des pains exempts de champignons.

L'obligation où l'on se trouva de préparer à la fois, de grandes quantités de farine avec des blés trop humides, et de confectionner d'avance un grand nombre de pains pour assurer le service d'une distribution très-considérable, durent aggraver l'état de ces substances alimentaires.

Enfin, les circonstances de la haute température atmosphérique en juillet et août, surtout dans les baraques des

camps, et l'excès d'humidité des parties internes du pain, développèrent cette énorme végétation cryptogamique, dont tant de causes avaient prédisposé les germes.

Prévenir le retour de pareils accidents et assurer en toutes circonstances des améliorations notables au régime actuel, constituent la partie la plus importante de la mission que vous nous avez confiée, monsieur le Ministre; c'est pour l'accomplir que nous avons l'honneur de recommander à toute votre sollicitude les mesures suivantes :

1°. Assurer la conservation des blés dans leur état normal par l'emploi des greniers mobiles ventilés;

2°. Compléter le nettoyage des grains par un double passage dans les tarares Corrèges, avant de terminer les opérations qui précèdent la mouture;

3°. Abaisser à 15 ou 18 degrés, aussitôt après la mouture du blé, la température de la farine, par une circulation sous un double fond, où l'eau d'un puits devra parcourir une spirale, de la circonférence au centre, tandis que la farine tombant au centre sera dirigée en tournant, vers la circonférence;

4°. Baser le rendement des farines sur la quantité de substance réelle et sèche qu'elles contiennent;

5°. Constater le poids du produit en pain, d'après les proportions de sa substance sèche;

6°. Confectionner la pâte avec moins d'eau, en sorte que le pain n'en contienne que 41 centièmes de son poids total, au lieu de 44 à 45 p. 100, ce qui permettra de commencer la distribution six ou huit heures après la cuisson du pain, au lieu d'attendre vingt-quatre à trente-six heures;

7°. Supprimer les remoulages qui salissent et peuvent altérer la croûte inférieure des pains;

8°. Exclure le combustible de la sole des fours;

9°. Assurer une cuisson régulière.

On pourra réaliser ainsi plusieurs des améliorations importantes qui intéressent la santé et la vie des hommes.

Légende explicative des figures relatives aux champignons du pain. — Pl. 1.

aa, agglomérations des champignons de couleur rouge-orangé, *Oïdium aurantiacum*, tels qu'on les voit à l'œil nu dans les vacuoles des pains infectés.

a', agglomération semblable coupée en deux, et montrant dans la zone rouge une couche épaisse composée d'innombrables sporules développées à l'extrémité des filets ; ces derniers, implantés autour d'un centre commun, sont d'un blanc jaunâtre et poussent dans les directions des rayons d'une sphère.

b, agglomérations semblables dont la végétation a eu lieu complétement à l'abri de la lumière, en sorte que la coloration rouge ne s'est pas produite.

b', une des agglomérations *b* vue après une heure d'exposition à la lumière : la coloration commence à paraître, elle fait ensuite des progrès rapides.

c, filet rameux, isolé des agglomérations et observé au microscope à l'aide d'un grossissement d'environ 150 fois le diamètre.

d, extrémité jeune des filets avec leurs articulations, vue dans l'eau sous une amplification de 300 diamètres, au moment où les sporules commencent à se former; quelques-unes disloquées, détachées par l'eau, se montrent libres en *d'*.

e, articles et sporules des mêmes champignons rouges, disloqués par l'eau.

f, fragment de filet et articles des parties des agglomérations non colorées.

f', sporules venues au bout de ces filets.

g, sporule à l'état normal vue sous le microscope à l'aide d'un grossissement de 1 000 diamètres.

g', la même un peu contractée, et teinte en jaune orangé par une solution aqueuse d'iode.

g'', sporules traitées successivement sous le microscope par une solution de potasse étendue d'eau, une solution aqueuse alcoolisée d'iode, puis l'acide sulfurique graduellement plus concentré; cet acide, désagrégeant les parties des enveloppes formées de cellulose moins imprégnée de substance azotée, détermine la coloration bleue virant au violet, qui caractérise l'état intermédiaire entre la cellulose et la dextrine.

g''', sporule dont les enveloppes ont été désagrégées complétement par la réaction prolongée de l'acide, laissant voir quelques guttules d'huile et des granules de corps azotés non dissous.

h, portion de filet jeune dont la cellulose la moins impure est colorée en bleu par l'action combinée comme ci-dessus, de l'iode et de l'acide sulfurique; tout l'intérieur est rempli de substance azotée granuleuse.

h', détritus de la désagrégation des articles et sporules, montrant parfois la substance grasse oléiforme réunie en gouttelettes.

Seconde végétation cryptogamique rose à longs filaments.

i, végétation à l'état normal vue à l'œil nu, très-développée, surtout dans les conditions de très-grande humidité locale.

j, filets isolés vus dans l'air, sous le microscope.

k, extrémités des mêmes filets rameux, vus à l'aide d'un grossissement plus fort (300 diam.); dans l'eau, les sporules détachées se voient en *l*, *l*, *l*.

k', extrémité des filets plus développée, laissant voir quelques sporules et de jeunes articles.

l', sporules traitées sous le microscope par l'iode et l'acide sulfurique, montrant les portions de cellulose presque pure bleuissant par les réactions précitées.

l", détritus de l'action prolongée de l'acide sulfurique sur les sporules: on y remarque quelques guttules d'huile et des granules de corps azotés.

m, fragment de filet sous un pouvoir amplifiant de 1 000 diamètres, laissant voir par transparence les substances azotées et les tissus de même nature oléifère disposés en globules organisés.

m', le même fragment après la réaction combinée de l'iode et de l'acide sulfurique, dont les tissus, en partie désorganisés, laissent les guttules d'huile se réunir en globules formant hernie en divers points, ou même mis en liberté, par la pression et un léger glissement des lamelles de verre, en *m"*.

DES LOIS DU DÉGAGEMENT DE LA CHALEUR PENDANT LE PASSAGE DES COURANTS ÉLECTRIQUES A TRAVERS LES CORPS SOLIDES ET LIQUIDES;

PAR M. EDMOND BECQUEREL,

Aide au Muséum d'Histoire naturelle.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 10 avril 1843.)

§ I. *Introduction.*

Depuis la découverte de la pile, on a remarqué les effets de chaleur produits par le passage du courant électrique dans les fils métalliques et dans les liquides, mais ce n'est que dans ces dernières années que l'on a cherché à découvrir les lois de ce phénomène.

M. de la Rive s'est servi à cet effet du thermomètre de Breguet pour reconnaître l'effet thermométrique des cou-

rants de faible intensité. Sans trouver la quantité de chaleur dégagée par un courant électrique d'une intensité déterminée, il a néanmoins reconnu que la vitesse du courant est une condition nécessaire au dégagement de la chaleur, quand ce courant rencontre de la résistance; pour faire varier cette résistance, il a placé plusieurs diaphragmes dans un liquide parcouru par le courant.

M. Peltier, pour trouver les élévations de température des différents points d'un fil métallique traversé par un courant, a étendu ce fil horizontalement; puis il en a placé successivement les différents points entre les mâchoires d'une pince formée de deux couples thermo-électriques bismuth-antimoine recourbés, et la déviation du galvanomètre qui était en relation avec les deux couples lui a donné l'élévation de température, ou du moins l'indication du changement de température de ces points.

Il a constaté ainsi : 1° que pour des fils de différents métaux, si l'on varie l'intensité du courant, il y a toujours élévation de température, même lorsque les conducteurs sont homogènes, et qu'ainsi l'effet ne dépend pas des points de jonction; 2° que la chaleur est la même dans toute la longueur des fils, à l'exception des extrémités, où elle augmente ou diminue selon que les fils de jonction sont moins bons ou meilleurs conducteurs que le métal du fil. C'est en faisant ces recherches que M. Peltier a trouvé ce fait remarquable de l'abaissement de température au point de jonction de différents métaux cristallisés, quand le courant les traverse dans un certain sens.

Mais quant aux lois qu'il a déduites relativement à l'élévation de température produite par des courants d'intensité différente dans des fils de différents diamètres, etc., elles ne peuvent être exactes, parce que l'effet calorifique observé est un effet complexe qui dépend de la chaleur dégagée par le courant, du refroidissement du fil dans l'air, et du refroidissement des points que l'on examine par les pinces

thermo-électriques elles-mêmes ; aussi le procédé, quoique ingénieux, ne peut donner des résultats exacts, il n'indique que des différences.

M. Joule (1) a employé le procédé le plus convenable pour trouver les lois du dégagement de chaleur lors du passage du courant électrique dans les fils métalliques : il a disposé le fil soumis à l'expérience dans un tube de verre très-délié, de manière qu'un des bouts sortît du tube et que l'autre fût enroulé autour en spirale ; puis il a plongé ce tube dans une éprouvette renfermant une quantité d'eau donnée. Dès l'instant que le fil était mis en communication avec l'appareil voltaïque, toute la chaleur produite était employée à élever la température de l'eau. En cherchant donc cette élévation de température et de plus l'intensité du courant, au moyen d'un voltamètre et d'une boussole des tangentes, on a un nombre proportionnel à la quantité de chaleur produite par un courant d'une intensité donnée.

M. Joule, en prenant les élévations de température de l'éprouvette dans différentes circonstances, a cherché à établir que la chaleur dégagée dans un temps donné est proportionnelle au produit de la résistance du conducteur par le carré de l'intensité électrique.

Voilà toutes les recherches qui ont été faites relativement à la chaleur dégagée à l'aide des courants électriques ; mais il m'a semblé que M. Joule avait négligé plusieurs circonstances importantes, et entre autres le refroidissement qui a lieu lors de l'échauffement du liquide dans lequel est plongé le fil, refroidissement qu'on ne peut négliger et qui doit diminuer les nombres donnés par l'expérience. L'importance de cette question pour la physique moléculaire m'a engagé à reprendre ce sujet, en y apportant toute la rigueur possible et les corrections dont sont susceptibles ces

(1) Voyez *Archives de l'Électricité*, n° 4, tome II, page 54.

expériences; en outre, j'ai abordé la même question par rapport aux liquides, et je crois être parvenu à des résultats importants.

Avant d'entrer en matière, je dois dire quelques mots des résultats obtenus lors du passage de l'électricité statique dans les fils métalliques.

Plusieurs physiciens se sont occupés de cette question, et entre autres MM. Harris et Riess; mais ce dernier surtout est arrivé à des résultats précis et à des lois dont voici l'énoncé :

Quand la même quantité d'électricité, complétement déchargée dans le même intervalle de temps, traverse des fils de même longueur, mais de dimensions différentes, chaque fil éprouve une élévation de température indépendante de sa longueur, et réciproquement proportionnelle à la quatrième puissance de son rayon.

L'échauffement d'un fil par la décharge électrique est réciproquement proportionnel à la durée de la décharge; le retard que la décharge éprouve par l'insertion d'un fil dans le circuit est en raison directe de la longueur du fil et en raison inverse du carré de son rayon.

L'élévation de température dans la section normale d'un fil homogène, qui est inséré dans le circuit d'une batterie électrique qui est en raison inverse de la quatrième puissance de son rayon, est en raison inverse de la quantité d'électricité accumulée divisée par le temps de la décharge.

Pour faire ces expériences et reconnaître l'échauffement d'un fil métallique, M. Riess introduisait ce dernier dans l'intérieur d'un thermomètre à air, et après la décharge qui avait échauffé le fil et par conséquent l'air intérieur, il concluait de la dilatation de l'air la quantité de chaleur produite, en négligeant le refroidissement par l'air dans un temps si court.

J'ai rapporté les résultats obtenus par M. Riess, parce que plus loin on verra que lors du passage d'un courant

électrique dans des fils métalliques, on retrouve des résultats analogues et les mêmes lois.

§ II. *Mesure de la conductibilité.*

La solution de cette question exigeait que l'on mesurât avec exactitude la conductibilité des fils, ou bien la résistance qu'ils présentent au passage de l'électricité.

J'ai imaginé un procédé très-simple, indépendant de l'intensité du courant électrique, et qui peut s'appliquer aux liquides comme aux fils métalliques. Ce procédé a de l'analogie avec celui que mon père a employé pour déterminer le pouvoir conducteur des métaux. Pour mesurer la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné, je me suis servi d'un voltamètre, c'est-à-dire d'un appareil à décomposer l'eau; et le gaz recueilli dans une cloche, mesuré dans un seul tube gradué, puis ramené à 0 degré et à $0^{m},76$ de pression, m'a donné la valeur de cette quantité. Je crois que de mesurer l'intensité du courant par son action chimique sur une même substance est le meilleur procédé à employer; c'est pour cela que j'en ai fait usage.

La *fig.* 1, *Pl. II*, représente cet appareil en projection horizontale et verticale. Ce sont deux circuits A*abc*B, A*a'b'c'*B, qui, à l'aide des deux tubes extrêmes A, B pleins de mercure, communiquent avec les deux extrémités d'une pile voltaïque quelconque, mais préférablement à courant constant; dans chacun de ces circuits en fil de cuivre très-gros, sont mis deux voltamètres V, V', dans lesquels les gaz provenant de la décomposition de l'eau sont recueillis dans la même cloche, comme on le voit dans la coupe inférieure. *a*, *b*, *a'*, *b'* sont quatre petits tubes creux, remplis de mercure, qui servent à fermer les deux circuits en plongeant dans leur intérieur les extrémités des fils dont on veut mesurer la conductibilité, ou d'autres gros fils de cuivre très-courts quand on veut opérer dans le circuit seul.

Cela posé, supposons qu'on fasse passer le courant d'une

pile quelconque dans les deux circuits à la fois, en plongeant les deux fils extrêmes dans les deux tubes A, B, et, pour plus de simplicité, nous supposerons qu'on emploie une pile à courant constant: généralement il ne se dégagera pas la même quantité de gaz dans les deux voltamètres, car les deux circuits ne seront pas toujours identiques.

Mais représentons par P, p les quantités de gaz dégagées dans les deux voltamètres V, V', et par I, i les intensités de courant correspondantes. Si C, c représentent les conductibilités des deux circuits AabcB, A$a'b'c'$B, on sait que, d'après les courants dérivés on a

$$\frac{I}{i}=\frac{C}{c}.$$

Or, comme on peut prendre P pour mesure de I, et p pour mesure de i, on a

$$\frac{P}{p}=\frac{C}{c}.$$

Supposons qu'on veuille mesurer la conductibilité d'un fil quelconque d'une longueur x et d'une section s, on peut représenter les circuits AabcB, A$a'b'c'$B, fil de cuivre et eau acidulée, par des longueurs L et l de fil de nature semblable au précédent, ayant même diamètre s; alors, comme les conductibilités sont en raison inverse des longueurs, on aurait

$$\frac{P}{p}=\frac{l}{L}.$$

Si donc on fait deux expériences, la première en mettant le fil d'une longueur x entre les deux tubes a' et b', le premier circuit étant fermé en ab par un gros fil de cuivre; et la seconde, en plaçant ce même fil entre les tubes a, b, puis en fermant a' b' avec un gros fil de cuivre; alors, en appelant P et p les quantités de gaz dégagées dans les deux voltamètres pendant un certain temps, lors de la première

expérience, et Q, q, les quantités analogues à P et à p, on aurait, d'après ce que nous avons dit :

$$\frac{P}{p} = \frac{l+x}{L} \quad \text{et} \quad \frac{Q}{q} = \frac{l}{L+x}.$$

La valeur de $\frac{x}{L}$ tirée de ces deux formules serait un nombre inversement proportionnel au pouvoir conducteur du fil.

Voilà ce qui aurait lieu si les longueurs L et l les deux circuits AabcB, A$a'b'c'$B étaient invariables; mais, comme nous le verrons plus loin, si la conductibilité des métaux ne change pas, celle de l'eau du voltamètre varie avec l'intensité du courant qui la traverse.

D'après cela, on a

$$L = A + L_{,}, \quad l = A + l_{,},$$

A étant une constante qui ne dépend que des fils des deux circuits, et $L_{,}$, $l_{,}$, deux variables dépendant du pouvoir conducteur du voltamètre. Alors on a

$$\frac{P}{p} = \frac{A+l_{,}+x}{A+L_{,}} \quad \text{et} \quad \frac{Q}{q} = \frac{A+l_{,}}{A+L_{,}+x};$$

d'après les valeurs de $L_{,}$ et $l_{,}$ que nous donnerons plus loin, on verra qu'on arrive à la formule

$$(a) \qquad \frac{x}{A} = \frac{1}{2}\left(\frac{P-p}{p} + \frac{q-Q}{Q}\right),$$

qui donne avec une grande approximation la résistance à la conductibilité du fil, par rapport à une constante A, ou bien un nombre qui est inversement proportionnel au pouvoir conducteur, puisque ces deux pouvoirs sont en raison inverse l'un de l'autre.

Ainsi on a $\frac{x}{A} = M$ pour un fil d'une longueur x et d'une section s.

Pour un autre fil d'une longueur x' et d'une section s' on

aurait

$$\frac{x'}{A} = M';$$

c'est-à-dire que $\frac{1}{M}$ fois la longueur de x équivaut à $\frac{1}{M'}$ fois la longueur de x' : le rapport des conductibilités des fils est donc le rapport inverse de M à M'.

Nommons λ, λ' les longueurs de deux fils métalliques, s, s' leurs sections, c, c' les coefficients de conductibilité de ces corps, et M, M' les valeurs de $\frac{x}{A}$ trouvées au moyen de la formule précédente ; on aura donc

$$(b) \qquad \frac{c}{c'} = \frac{M'}{M} \cdot \frac{s}{s'} \cdot \frac{\lambda'}{\lambda},$$

formule qui donnera le rapport des pouvoirs conducteurs des fils.

Pour donner un exemple de l'emploi de la méthode, j'ai déterminé la conductibilité relative de quelques fils métalliques, et j'ai obtenu les résultats suivants :

	GAZ DÉGAGÉ PENDANT 5 MINUTES.	VALEUR DE $\frac{x}{L}$.	OBSERVATIONS.
Fil d'argent....	1er circuit seul L........ $P = 136$ 2e circuit avec le fil..... $p = 96$ 1er circuit avec le fil..... $Q = 124$ 2e circuit seul l........ $q = 99,5$	$\frac{x}{A} = 0,1095$	Longueur du fil d'argent $\lambda = 3$ mètres. Section $\varsigma = 0^{c.car.},00109$.
Fil de fer........	1er circuit L............ $P = 136,5$ 2e circuit.............. $p = 76,5$ 1er circuit L............ $Q = 133,5$ 2e circuit l............ $q = 131,5$	$\frac{x}{A} = 0,3846$	Longueur du fil de fer $\lambda' = 110^{c.},5$. Section $\varsigma' = 0^{c.car.},00043$.
Fil de cuivre.....	1er circuit L............ $P = 140$ 2e circuit.............. $p = 100$ 1er circuit.............. $Q = 146,25$ 2e circuit l............ $q = 110$	$\frac{x}{A} = 0,076$	Long. du fil de cuivre $\lambda'' = 202$ cent. Section $\varsigma'' = 0^{c.car.},00165$.
Fil de platine....	1er circuit L............ $P = 144$ 2e circuit.............. $p = 88$ 1er circuit.............. $Q = 130$ 2e circuit l............ $q = 119,5$	$\frac{x}{A} = 0,278$	Long. du fil de platine $\lambda''' = 90$ cent. Section $\varsigma''' = 0^{c.car.},0006$.

On a, d'après ce tableau, pour le pouvoir conducteur de ces métaux et leur résistance à la conductibilité, en désignant par 100 celle du platine :

MÉTAUX.	POUVOIRS CONDUCTEURS.	RÉSISTANCE à la conductibilité.
Cuivre.............	448,0	22,3
Argent.............	138,3	72,3
Platine.............	100,0	100,0
Fer.................	42,0	238,0

Ces nombres sont relatifs aux fils que nous avons employés, car presque tous les nombres obtenus par plusieurs physiciens sont différents. Cela tient non-seulement à la différence des méthodes, mais encore à la pureté des métaux employés.

Du reste, je n'ai cité ces résultats que comme exemple.

Voilà bien ce qu'on trouve lorsqu'on compare, à l'aide de ce procédé, le pouvoir conducteur des fils métalliques, et on trouve généralement pour les mêmes fils les mêmes résultats; mais si l'on voulait avoir le pouvoir conducteur d'un liquide, on aurait des résultats contradictoires, et cela à cause d'une condition essentielle dont j'ai déjà parlé plus haut : c'est l'intensité du courant.

Nous allons voir que dans les métaux, entre les limites où l'on opère, la conductibilité n'est pas sensiblement modifiée, mais que, dans les liquides, elle l'est considérablement.

Une fois ce fait admis, et nous allons le démontrer plus loin, on voit que les circuits $AabcB$, $Aa'b'c'B$ ne peuvent plus être représentés par des longueurs de fil de cuivre L, l constantes. Ces longueurs seront variables et pourront être

représentées, comme plus haut, par

$$A + L_{,}, A + l_{,},$$

A étant une constante qui ne dépend que des fils de cuivre desdeux circuits, et $L_{,}$, $l_{,}$ des quantités variables dépendantes du pouvoir conducteur du liquide des voltamètres, et, par conséquent, de l'intensité du courant.

Pour donner un exemple qui montre bien que la résistance à la conductibilité diminue avec l'intensité du courant, quand le courant passe dans l'eau acidulée, je rapporterai les nombres suivants :

Courant provenant de 6 couples à courant constant.
Par minute.

		volum.
1er circuit + voltamètre......................	$P =$	25,1
2e circuit + voltamètre + appar. à décomp. l'eau.	$p =$	2,2

Courant provenant de 10 couples à courant constant.
Par minute.

		volum.
1er circuit + voltamètre......................	$P' =$	100,0
2e circuit + volt. + appar. à décomposer l'eau. .	$p' =$	27,5

Si la conductibilité restait la même dans les deux circuits, comme le courant doit se partager en raison de la conductibilité, on aurait

$$\frac{p}{P} = \frac{p'}{P'},$$

c'est-à-dire

$$\frac{2,2}{25} = \frac{27,5}{100};$$

or le premier rapport est 0,088, et le second 0,275, et l'égalité est loin d'avoir lieu.

Pour les métaux, au contraire, et dans quelques cas particuliers que nous allons indiquer, on observe toujours

$\frac{P}{p} = \frac{P'}{p'}$. Aussi, dans l'évaluation du pouvoir conducteur, il faut avoir égard au changement de conductibilité des voltamètres avec l'intensité du courant. D'après les expériences que j'ai faites, j'ai vu que, lorsque l'eau acidulée est décomposée, le pouvoir conducteur ne suit pas toujours la même loi, c'est-à-dire qu'il n'est pas rigoureusement proportionnel à la même puissance de la quantité d'électricité qui passe ; mais, avec une approximation suffisante, on peut regarder le pouvoir conducteur comme sensiblement proportionnel à la racine carrée de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné; alors les longueurs de fil de cuivre correspondantes aux circuits AabcB, A$a'b'c'$B pourront être représentées par

$$A + \frac{L}{\sqrt{P}}, \quad A + \frac{L}{\sqrt{p}},$$

A étant une constante dépendante du cuivre du circuit, L une constante, en supposant que les deux voltamètres soient semblables, et P, p les quantités de gaz dégagées par minute dans ces voltamètres.

Les formules citées plus haut deviendront donc :

$$(m) \qquad \frac{A + \frac{L}{\sqrt{P}}}{A + \frac{L}{\sqrt{p}} + \frac{x}{\sqrt{p}}} = \frac{p}{P}$$

et

$$(n) \qquad \frac{A + \frac{L}{\sqrt{Q}} + \frac{x}{\sqrt{Q}}}{A + \frac{L}{\sqrt{q}}} = \frac{q}{Q},$$

dans le cas où l'on mesurerait la conductibilité du liquide;

car si c'était un fil métallique, il faudrait faire

$$\frac{x}{\sqrt{p}} = \mathrm{X}.$$

Dans tous les cas, $\frac{x}{\mathrm{A}}$ ou $\frac{\mathrm{X}}{\mathrm{A}}$ donnera une mesure de la résistance à la conductibilité.

Il ne faudrait pas calculer x en combinant ces deux formules, car il peut se faire que les deux voltamètres ne soient pas identiques; les valeurs de L ne seraient donc pas tout à fait les mêmes dans les deux formules. Mais alors on fait d'autres expériences avec des courants plus énergiques, et on prend les moyennes des nombres donnés par l'application de la formule (m) et de ceux que donne l'application de la formule (n).

Ces formules peuvent être mises sous la forme

$$(m) \qquad \mathrm{A}(\sqrt{\mathrm{P}} + \sqrt{p}) + \mathrm{L} = \frac{x\sqrt{\frac{p}{\mathrm{P}}}}{1 - \sqrt{\frac{p}{\mathrm{P}}}}$$

et

$$(n) \qquad \mathrm{A}(\sqrt{q} + \sqrt{\mathrm{Q}}) + \mathrm{L} = -\frac{x}{1 - \sqrt{\frac{q}{\mathrm{Q}}}}.$$

En opérant avec une autre intensité de courant, on aura des nombres $\mathrm{P}'p'$, $\mathrm{Q}'q'$ différents, mais correspondants aux précédents, et de là les formules suivantes en faisant

$$\sqrt{\frac{p}{\mathrm{P}}} = \mathrm{R}, \quad \sqrt{\frac{p'}{\mathrm{P}'}} = \mathrm{R}', \quad \sqrt{\frac{q}{\mathrm{Q}}} = r, \quad \sqrt{\frac{q'}{\mathrm{Q}'}} = r':$$

$$(1) \qquad \mathrm{A}\sqrt{\mathrm{P}}\,(1 + \mathrm{R}) + \mathrm{L} = \frac{x\mathrm{R}}{1 - \mathrm{R}},$$

$$(2) \qquad \mathrm{A}\sqrt{\mathrm{P}'}\,(1 + \mathrm{R}') + \mathrm{L} = \frac{x\mathrm{R}'}{1 - \mathrm{R}'},$$

(3) $$A\sqrt{Q}\ (1+r)\ + L = \frac{x}{r-1},$$

(4) $$A\sqrt{Q'}(1+r') + L = \frac{x}{r'-1};$$

donc, en combinant (1) et (2), puis (3) et (4) :

$$A\left[\sqrt{P}\,(1+R) - \sqrt{P'}\,(1+R')\right] = x\left(\frac{R}{1-R} - \frac{R'}{1-R'}\right)$$

et

$$A\left[\sqrt{Q}\,(1+r) - \sqrt{Q'}\,(1+r')\right] = x\left(\frac{1}{r-1} - \frac{1}{r'-1}\right);$$

et de là pour la moyenne de la résistance à la conductibilité $\frac{x}{A}$,

$$\frac{x}{A} = \frac{1}{2}\left\{\frac{\sqrt{P}(1+R) - \sqrt{P'}(1+R')}{\frac{R}{1-R} - \frac{R'}{1-R'}} + \frac{\sqrt{Q}(1+r) - \sqrt{Q'}(1+r')}{\frac{1}{r-1} - \frac{1}{r'-1}}\right\}.$$

C'est cette formule qui nous a servi pour comparer les conductibilités des différents liquides dans lesquels la conductibilité est variable avec l'intensité du courant, afin de les ramener à la même intensité du courant qui les traverse. Lorsqu'on veut avoir le pouvoir conducteur d'une dissolution pour une intensité donnée du courant qui la traverse, il faut multiplier la valeur de $\frac{x}{A}$ trouvée ainsi par $\sqrt{q}$.

Mais pour les métaux dans lesquels on a $R = R'$ et $r = r'$, on en a une autre très-simple que voici :

$$\frac{x}{A} = \frac{1}{2}\left\{\frac{(1+R)(\sqrt{P} - \sqrt{P'})}{\frac{R}{1-R}(\sqrt{p} - \sqrt{p'})} + \frac{(1+r)\,(\sqrt{Q} - \sqrt{Q'})}{\frac{1}{r-1}(\sqrt{Q} - \sqrt{Q'})}\right\};$$

c'est-à-dire, en simplifiant,

(*a*) $$\frac{x}{A} = \frac{1}{2}\left(\frac{P-p}{p} + \frac{q-Q}{Q}\right),$$

ou bien

$$\frac{x}{A} = \frac{1}{2}\left(\frac{P}{p} + \frac{q}{Q}\right) - 1,$$

formule très-simple, que nous avons rapportée plus haut et qui nous a servi pour comparer les pouvoirs conducteurs des fils métalliques.

Mais revenons à la conductibilité des liquides, et appliquons à des exemples ce que nous avons dit.

On a pris d'abord pour liquide de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, placée dans un vase de platine, comme on le voit *fig.* 5, et pour électrodes deux lames de platine.

En plaçant successivement cet appareil dans les deux circuits A*abc*B, A*a'b'c'*B, en plongeant les fils métalliques qui terminent les électrodes, d'abord dans *a'* et *b'*, puis après, lors de la seconde expérience, dans *a* et *b*, on a eu les résultats suivants :

EAU ACIDULÉE. (Les volumes de gaz sont exprimés en centimètres cubes par minute:)

Avec 6 *couples à courant constant.*

		cent. cub.
1er circuit, rien .... par minute.	$P =$	2,82
2e circuit avec appareil décomposant	$p =$	0,24
1er circuit avec appareil décomposant par minute...	$Q =$	0,20
2e circuit, rien	$q =$	2,62

Avec 8 *couples.*

1er circuit, rien .... par minute.	$P =$	6,000
2e circuit, avec appareil décomposant	$p =$	1,125
1er circuit, appareil.	$Q =$	1,000
2e circuit, rien	$q =$	5,275

Avec 10 *couples.*

1er circuit, rien	$P =$	8,5
2e circuit, avec appareil décomposant	$p =$	2,3
1er circuit, appareil	$Q =$	2,15
2e circuit, rien	$q =$	7,3

On voit bien là l'influence de l'intensité du courant sur la conductibilité, car les rapports

$$\frac{2,82}{0,24}, \quad \frac{1}{1,125}, \quad \frac{8,5}{2,3}$$

sont loin d'être égaux.

En appliquant les formules précédentes (m) et (n), on a les équations

$$\text{Par la formule } (m) \left\{ \begin{array}{l} A.2,17 \ + L = x.0,411, \\ A.3,51 \ + L = x.0,762, \\ A.4,431 + L = x.1,083; \end{array} \right.$$

$$\text{Par la formule } (n) \left\{ \begin{array}{l} A.2,148 + L = x.0,485, \\ A.3,29 \ + L = x.0,775, \\ A.4,100 + L = x.1,0. \end{array} \right.$$

Les valeurs de $\frac{x}{A}$ fournies par ces équations donnent en moyenne 3,33 pour la résistance à la conductibilité relative à l'intensité de courant égale à 1; pour les trois intensités 0,26, 1,062, 2,225 du courant qui traverse dans les trois cas le liquide, on a, d'après la formule (a), les résistances 10,55, 5,304, 3,55.

Les rapports de ces résistances sont égaux aux rapports inverses des racines carrées des intensités, comme on le voit dans les nombres mis en regard

$$\frac{3,55}{10,25} = 0,346, \quad \sqrt{\frac{0,26}{2,225}} = 0,341,$$

$$\frac{3,55}{5,304} = 0,669, \quad \sqrt{\frac{1,062}{2,225}} = 0,690.$$

Ainsi l'on voit que ces nombres vérifient les formules et la supposition que nous avions faite, que la résistance à la conductibilité était en raison inverse de la racine carrée de la vitesse de l'électricité, c'est-à-dire de la quantité qui passe dans un temps donné. En calculant les formules par

la supposition de la proportionnalité de la conductibilité du liquide en raison d'une puissance quelconque de l'intensité du courant, telles que les puissances 1, 2, 3,..., on trouve des résultats très-différents. Ils ne sont d'accord que par la supposition que nous avons faite. Cette loi n'a lieu avec exactitude que lorsque l'eau est décomposée et que les gaz se dégagent aux électrodes. En rendant l'eau conductrice avec un sel quelconque, on observe le même phénomène.

Ainsi, une dissolution de 4 grammes de sulfate de soude dans 20 grammes d'eau distillée, a donné :

Avec 7 couples.

		cent. cub.
1er circuit, rien.................... par minute.	P	$= 3,11$
2e circuit, appareil décomposant...............	p	$= 0,22$
1er circuit, appareil.........................	Q	$= 0,3$
2e circuit, rien.............................	q	$= 2,5$

Avec 10 couples.

1er circuit, rien.................. par minute.	P	$= 5,866$
2e circuit, appareil.........................	p	$= 1,183$
1er circuit, appareil.........................	Q	$= 1,266$
2e circuit, rien.............................	q	$= 4,75$

On voit que les résistances d'après la formule (*a*) sont 11,23 et 4,35, et les intensités du courant qui traverse le liquide, mesurées à l'aide du gaz provenant de la décomposition de l'eau, 0,26, 1,23. On a

$$\frac{4,35}{11,23} = 0,39 \quad \text{et} \quad \sqrt{\frac{0,26}{1,23}} = 0,45.$$

En opérant avec de l'acide nitrique concentré, que l'on place dans le circuit, *fig.* 5, j'ai eu

Résistances à la conductibilité ou valeurs de $\frac{X}{\lambda}$.	Intensité du courant
2,169	0,71
1,403	1,55
1,054	2,45

On a, pour les rapports des résistances mis en regard des rapports inverses des racines carrées des intensités,

$$\frac{1,403}{2,169} = 0,65, \quad \sqrt{\frac{0,71}{1,55}} = 0,67;$$

$$\frac{1,054}{2,169} = 0,472, \quad \sqrt{\frac{0,71}{2,45}} = 0,530;$$

$$\frac{1,054}{1,403} = 0,75, \quad \sqrt{\frac{1,55}{2,45}} = 0,79.$$

Ces nombres vérifient donc la loi que nous avons posée, que le pouvoir conducteur était sensiblement proportionnel à la racine carrée de la quantité d'électricité qui passe. On trouve en général les mêmes résultats lorsqu'on compare les pouvoirs conducteurs des dissolutions qui donnent lieu à des dégagements de gaz.

J'ai voulu essayer de reconnaître ce qui arriverait relativement à la conductibilité, si, lors du passage d'un courant dans un liquide, il ne se dégageait aucun gaz, et s'il se produisait au pôle négatif la même quantité de substance qui se détruisait au pôle positif, ou, en d'autres termes, en employant pour liquide du sulfate de cuivre, par exemple, pour pôle positif une lame de cuivre, et pour pôle négatif une lame de platine ou d'or.

On sait alors que le résultat final de l'action de la pile est un dépôt de cuivre au pôle négatif, en quantité égale au cuivre dissous au pôle positif. Alors dans ce cas, entre les limites d'intensité du courant de nos expériences, on n'observe pas de changement sensible dans la conductibilité.

Je citerai seulement l'exemple suivant :

Courant provenant de 6 couples.

	cent. cub.
1er circuit, rien. Gaz dégagé par minute...............	2,76
2e circuit, appareil plein d'eau avec du sulfate de cuivre...	1,48

8 *couples.*

1ᵉʳ circuit, rien	5,2
2ᵉ circuit, appareil	2,6

10 *couples.*

1ᵉʳ circuit seul	7,4
2ᵉ circuit, appareil décomposant	3,8

On voit ici que les rapports $\frac{1,48}{2,76}$, $\frac{2,6}{5,2}$, $\frac{3,8}{7,4}$, sont sensiblement égaux, puisqu'ils sont 0,536, 0,500, 0,513.

En opérant avec du sulfate de zinc et des électrodes positifs de zinc, et avec d'autres sels qui se comportent de même que les précédents, on obtient les mêmes résultats.

On peut donc énoncer ainsi les principes que nous avons établis, et qui nous serviront pour expliquer les effets de chaleur développés par l'influence de l'électricité.

En supposant que les corps soumis à l'expérience ne changent pas de température, on observe :

1°. Que le pouvoir conducteur des métaux pour l'électricité est indépendant de l'intensité du courant qui les traverse, et ne dépend que des dimensions des fils, d'après des lois connues ;

2°. Lorsqu'un courant électrique passe dans une dissolution saline, et que l'électrode positif est d'un métal de même nature que celui dont l'oxyde forme la base du sel dissous, qu'il ne se dégage aucun gaz aux électrodes, et que le seul résultat final de l'action du courant est un dépôt métallique au pôle négatif et une solution d'une même quantité de métal au pôle positif ; alors le pouvoir conducteur de ce liquide est, comme pour les métaux, indépendant de l'intensité du courant ;

3°. Lorsqu'un courant électrique traverse de l'eau rendue conductrice d'une manière quelconque, ou une solution d'acide nitrique, toutes choses égales d'ailleurs, le pouvoir

conducteur de ce liquide dépend de l'intensité du courant : dans les limites de mes expériences, en supposant ce pouvoir conducteur comme proportionnel à la racine carrée de la vitesse de l'électricité, ou à la racine carrée de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné, mesurée par le volume de gaz produit, on rend assez bien compte des résultats;

4°. Lorsqu'un courant traverse une solution quelconque, et qu'il y a en même temps dépôt de substances au pôle négatif et dégagement de gaz, le pouvoir conducteur est soumis simultanément aux lois 2 et 3, de sorte qu'on ne peut dire à priori comment il variera, l'expérience seule peut décider; mais on peut dire que ce pouvoir conducteur variera suivant un rapport moins grand que celui des intensités du courant.

§ III. *Chaleur dégagée par suite du passage d'un courant dans des fils métalliques.*

Le procédé que j'ai employé pour mesurer la quantité de chaleur dégagée par le passage du courant électrique dans un fil de métal, est analogue au procédé que MM. Delaroche et Bérard ont employé pour mesurer les chaleurs spécifiques des gaz. Pour arriver à ce résultat, ils faisaient circuler dans le serpentin d'un calorimètre un courant constant de gaz à la même pression, élevé à une température également constante; ce gaz cédait une partie de sa chaleur à l'eau du calorimètre, et il arrivait un moment où la température de ce calorimètre était stationnaire: c'était lorsque, dans un même temps, la quantité de chaleur perdue par refroidissement était la même que celle qui était fournie au calorimètre par suite du passage du gaz dans le serpentin.

Au lieu d'un courant constant de gaz j'ai employé un courant constant d'électricité, et au lieu d'un serpentin un fil métallique enroulé autour d'une spirale de verre plongeant

dans un petit calorimètre. Alors, on voit que tout ce que l'on a dit relativement au procédé de MM. Delaroche et Bérard peut s'appliquer au cas que je traite ici.

Le courant électrique élèvera la température de l'eau du calorimètre, et, à l'aide d'un thermomètre très-sensible, on pourra avoir sa température. Il arrivera nécessairement un moment où cette température sera stationnaire; à cet instant, si l'on arrête l'expérience, que l'on note la vitesse de refroidissement en se servant de la loi de Newton, qui est exacte pour des températures peu élevées, on aura la quantité de chaleur fournie dans un temps donné par le courant, en calculant la quantité de chaleur perdue par le calorimètre pendant ce même temps, si la température restait stationnaire.

Ce procédé, comme on le voit, est susceptible d'une grande exactitude. Mais, avant de donner aucun résultat, il faut décrire avec soin tous les appareils qui ont servi à faire ces expériences.

Fig. 4. — XY est la coupe d'une grande planche d'un mètre carré, très-solide, et sur laquelle sont fixés les différents appareils que je vais décrire. aa', a'', a''', etc., ... sont de petits tubes attachés avec du mastic sur la table XY, que l'on emplit de mercure afin de pouvoir établir les communications avec les extrémités d'une pile.

V est un voltamètre, c'est-à-dire un appareil à décomposer l'eau; mais les électrodes ou lames de platine décomposantes ont ici une disposition particulière; je les ai séparés par une feuille de carton très-mince et réunis en *m* par du mastic. A leur partie inférieure elles sont séparées de manière à plonger dans les deux tubes a', a''. Cette disposition du voltamètre, qui donne dans un même tube gradué les deux gaz provenant de la décomposition de l'eau, ne fait perdre que peu d'électricité, par suite du passage du courant dans l'eau acidulée.

C est le calorimètre qui nous sert à mesurer la chaleur

dégagée par le passage du courant, appareil qui, du reste, est représenté en grandeur naturelle dans la *fig.* 3. Ce calorimètre est en cuivre très-mince ; il a la forme d'un cube de 2 centimètres et demi de côté. Son couvercle est muni d'une tubulure qui permet de placer un thermomètre très-sensible dans son intérieur. Les côtés extrêmes sont percés en c, c' de deux ouvertures qui permettent de fixer deux petits tubes de verre, dans lesquels passent deux fils de cuivre cd, $c'd'$ qui servent à établir la communication du fil que l'on place dans l'intérieur du calorimètre avec la pile, et, à cet effet, ces deux fils plongent dans les godets a'''' et a''''.

Cet appareil repose, à l'aide de quatre petits supports en bois, sur la planche XY, afin que la déperdition de la chaleur par les supports soit le plus faible possible. Dans ce calorimètre on peut placer une spirale de verre, représentée *fig.* 2, autour de laquelle on enroule le fil métallique que l'on veut soumettre à l'expérience ; les deux extrémités p et q sont attachées aux extrémités de cd et $c'd'$, afin que ce fil métallique qui entoure la spirale soit parcouru par le courant électrique provenant de la pile.

Une fois le calorimètre ainsi disposé, on l'entoure d'une boîte de carton $bb'b''b'''$, qui est percée en r afin de laisser passer la tige du thermomètre. A côté de cet appareil on place une autre boîte en carton EF, qui entoure un vase G de même nature que C, dans lequel plonge un second thermomètre qui sert à mesurer la température extérieure.

Les communications sont ensuite établies entre les godets $aa'a''a'''$,... de sorte que, les deux pôles de la pile étant placés en a et a^{vi}, le courant, tout en passant dans le fil qui est contenu dans le calorimètre, passe aussi dans le voltamètre V.

Une précaution indispensable à prendre, c'est d'enduire intérieurement le calorimètre C de vernis à la gomme laque, afin qu'il n'y ait aucune communication entre le vase

et le fil enroulé. On fait subir la même préparation à la spirale en verre, *fig.* 2, entourée de son fil, et l'on s'arrange pour que, dans le calorimètre C, cette spirale ne touche point les parois.

Dans toutes ces expériences je me suis servi de piles à courant constant décrites dans mon Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. III, p. 436).

Ces piles, ne variant pas de $\frac{1}{40}$ en huit à dix heures, peuvent donner des résultats très-exacts, surtout en quelques minutes.

Je me suis servi du voltamètre pour mesurer la quantité d'électricité qui passe dans le fil dans un temps donné. Je prends la somme des deux gaz produits pour la mesure de la quantité d'électricité qui passe, en ayant soin de la ramener à 0 degré, à la pression $0^{m},76$, et de faire la correction relative à la vapeur d'eau. C'est, à mon avis, la seule méthode très-exacte de comparer les quantités d'électricité qui traversent un circuit.

Ces appareils étant décrits, je vais donner la marche à suivre, dans chaque expérience, pour calculer la chaleur produite.

Soit M la masse du calorimètre transformé en eau et de toute la masse qui participe à l'échauffement, c'est-à-dire le poids de l'eau, du thermomètre, de la spirale de verre et du fil métallique, transformée en eau.

Supposons qu'après un certain temps la température de M soit stationnaire, c'est-à-dire que la quantité de chaleur que M reçoit de l'électricité qui passe soit égale à celle qu'il perd par refroidissement, et nommons a la température stationnaire. Quand ce point est atteint, on arrête la source d'électricité et on note le refroidissement de l'appareil en cherchant la température b, qu'il aura au bout d'un temps t; on prend généralement pour t 10 à 15 minutes. Alors, comme les excès de température ne sont pas considérables, on peut supposer la loi de Newton exacte pour le refroi-

dissement. Cette loi s'exprime ainsi :

(1) $$b - c = (a - c)\mu^{-t},$$

c étant la température de l'air ambiant, et par conséquent $b - c$ et $a - c$ les excès de température de l'appareil dans les deux cas.

On tire de là, en faisant $m = l.\mu$,

$$m = \frac{1}{t} l. \frac{a - c}{b - c}. \quad \text{(I)}$$

La vitesse du refroidissement au commencement de l'opération est donc égale à $m(a - c)$, puisque c'est le rapport de l'abaissement de température dans un temps très-court à ce temps lui-même. On a donc

$$V = (a - c) \frac{1}{t} l. \frac{a - c}{b - c}.$$

Mais ici ce sont les logarithmes népériens. Pour obtenir la formule relative aux logarithmes ordinaires, on a

$$V = A \frac{1}{t} \frac{\log A - \log T}{\log E},$$

en désignant par A et T les excès $a - c$ et $b - c$, et par E la base du système népérien.

Lorsque la température de M est stationnaire, la quantité de chaleur perdue dans une minute est donc MV,

(2) $$\text{ou } MV = MA \frac{1}{t} \frac{\log A - \log T}{\log E},$$

et cette expression est précisément la quantité de chaleur que cède par minute l'électricité qui passe dans le fil métallique; c'est de cette formule que j'ai fait usage. Indépendamment du procédé pour la température stationnaire, j'en ai employé un autre que voici. Je note le temps t' que met le thermomètre pour monter de la température a' à la

température a'', pendant que le courant électrique circule dans l'appareil. Alors la quantité de chaleur fournie par minute est $\frac{M(a''-a')}{t'}$ + quantité perdue par refroidissement.

Pour calculer cette dernière quantité, comme on a soin de prendre a'' et a' peu différents, et éloignés de plusieurs degrés de la température ambiante c, on peut supposer pour le refroidissement que la température ait été stationnaire à $\frac{a'+a''}{2}$. En calculant m comme précédemment, on a pour la quantité de chaleur fournie par minute au calorimètre :

$$M\left\{\frac{(a''-a')}{t'}+\left[\frac{(a'+a'')}{2}-c\right]\frac{1}{t}\,\frac{\log A-\log T}{\log E}\right\}.$$

On peut employer cette méthode pour contrôler l'autre dans la même expérience, comme nous verrons plus loin.

J'ai commencé par opérer avec un fil de platine du poids de $0^{gr},422$, de 44 centimètres de longueur et d'un diamètre à peu près de $0^{m},23$, que j'appellerai *spirale* N° II.

Pour donner une idée du procédé que j'ai employé, je rapporterai une des expériences que j'ai faites avec cette spirale ; elle servira d'exemple.

Le thermomètre employé est un thermomètre construit par M. Bunten, marquant des vingtièmes de degré, et n'ayant de course qu'entre 9 et 20 degrés centigr. Quand les températures ont été plus élevées, je me suis servi d'un petit thermomètre de M. Bellani, qui est excessivement sensible.

Eau employée dans le calorimètre en cuivre, 10 grammes;
Température extérieure, $12^{\circ},50$.

L'expérience a commencé à 12 heures 5 minutes, en faisant circuler un courant constant d'électricité donné par 6 couples d'une pile à effets constants. A 2 heures le maxi-

mum était atteint. La température stationnaire était alors à 17°,2.

On a alors arrêté à 2 heures 4 minutes le courant, et on a noté le refroidissement.

On a eu à	2^h	4^m	une température de	17°2
	2	10	»	16,35
	2	16	»	15,64

On tire de là :

Pour les temps de refroidissement.	Les excès de température sur l'air ambiant.
0^m	4°,7
6	4 ,25
12	3 ,14

D'après la formule (1) du refroidissement, on a $m=0,034$. Mais comme nous avons pris deux déterminations, nous prendrons pour m la valeur 0,037, qui est la moyenne de trois expériences faites le même jour à trois heures différentes.

Pour calculer M on a

		grammes.
Eau du calorimètre	=	10,000
Poids du calorimètre (en eau)	=	1,966
Poids du thermomètre (en eau) qui plonge dans le liquide	=	0,55
Spirale de verre (en eau)	=	0,0367
Fil de platine (en eau)	=	0,0137
		M=12,566

La quantité de chaleur dégagée par minute est donc, d'après la formule (2),

$$M(17°,2 - 12°,5).\,m = 2,18523,$$

ou capable d'élever de zéro à 1 degré $2^{gr},18523$ d'eau.

Quant à l'intensité du courant, voici les éléments pour la calculer en fonction de la quantité d'oxygène et d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau.

	vol.		cent. cub.
Gaz dégagé par minute dans le voltamètre	35,25	=	3,525
Température de l'eau dans laquelle on mesure les gaz 8°.			
Pression extérieure..............................			76,2
Tension de la vapeur d'eau à 8°..................			0,84

D'où pour le gaz dégagé par minute, ramené à 0 degré et à $0^{m},76$, correction faite de la vapeur d'eau = 33,83 vol. ou $3^{c.c.},383$.

Ainsi, dans le fil que nous considérons, *fig.* 2, un courant qui produit $3^{c.c.},383$ de gaz par minute, provenant de la décomposition de l'eau, fournit une quantité de chaleur égale à 2,18523, c'est-à-dire capable d'élever de 0 à 1 degré une masse de $2^{gr},18523$ d'eau.

Avec cette même spirale j'ai fait plusieurs expériences, en employant d'autres quantités d'électricité, ou, en d'autres termes, en variant le nombre de couples de la pile; j'ai ainsi trouvé, en faisant les calculs comme précédemment :

Spirale N° II.

QUANTITÉS de chaleur.	VALEURS DE m.		Gaz dégagé par minute dans le voltamètre ramené à 0° et à $0^{m},76$.
			cent. cubes.
2,18523	0,034	Moyenne 0,037	3,383
9,4970	0,036		7,036
10,5489	0,0414		7,871
4,43748	0,038	Moyenne 0,039	4,854
3,2044	0,040		4,098

On voit, dans la première colonne, que les quantités de chaleur sont en raison du carré des nombres de la troisième colonne, ou du carré de la quantité d'électricité qui passe. En effet, si l'on divise les nombres de la première colonne

par le carré de ceux de la troisième, on a successivement :

1re expérience..		0,1909
2e	»	0,1918
3e	»	0,1703
4e	»	0,1883
5e	»	0,1909
	Moyenne...	0,1864

Ces nombres sont sensiblement égaux, car celui qui s'écarte le plus de la moyenne n'en diffère que des 0,08 de sa valeur.

Avec un fil de cuivre rouge d'une longueur de $0^m,936$, du poids de $1^{gr},392$, d'un diamètre à peu près de $0^{mm},45$, que j'ai enroulé, comme précédemment, autour d'une spirale en verre, ainsi qu'on peut le voir *fig.* 2, et que je désignerai sous le nom de *spirale* N° III, j'ai fait une série d'expériences dans des limites plus étendues que les précédentes, en ce que les quantités de chaleur ont varié depuis 1 jusqu'à 50.

Du reste, voici les résultats obtenus :

Spirale N° III.

QUANTITÉS de chaleur.	VALEURS DE *m*.		Gaz dégagé par minute dans le voltamètre ramené à 0° et à $0^m,76$. Correction faite de la vapeur d'eau.
			cent. cubes.
0,4227	0,042	Moyenne 0,037	3,916
0,9978	0,038		5,013
1,4257	0,031		6,112
5,40213	0,0339	Moyenne 0,0345	12,521
3,138	0,0352		10,233
24,91164	0,0523		26,686

Si l'on divise les quantités de chaleur par les carrés des nombres de la troisième colonne, qui expriment les quantités d'électricité qui passent, on a :

1re expérience..	0,0275
2e »	0,0382
3e »	0,0397
4e »	0,0345
5e »	0,0295
6e »	0,0349
Moyenne....	0,03405

On voit donc qu'on peut, d'après ces nombres, regarder comme vraie la loi énoncée, que les nombres qui indiquent les quantités de chaleur sont comme les carrés des nombres qui expriment les quantités d'électricité qui passent pendant le même temps.

Pour ne pas multiplier les tableaux, je ne rapporterai plus qu'une série d'expériences faite avec un fil de platine très-fin d'une longueur de $0^{m},85$, pesant $0^{gr},06$, et d'un diamètre de $0^{mm},1$ à peu près, enroulé autour d'une spirale en verre, comme dans la figure. Pour le distinguer, je nommerai ce système *spirale* N° I.

Voici les résultats obtenus :

Spirale N° I.

QUANTITÉS de chaleur.	VALEURS DE *m*.		Gaz dégagé par minute dans le voltamètre ramené à 0° et à $0^{m},76$. Correction faite de la vapeur d'eau.
			cent. cubes.
2,38664	0,0378	Moyenne 0,0365	0,808
6,3377	0,0352		1,354
1,27942	0,0469	Moyenne 0,046	0,702
7,52936	0,0451		1,624

On trouve encore, comme précédemment, que les quantités de chaleur dégagées sont entre elles comme les carrés des nombres qui indiquent la quantité d'électricité qui passe par minute dans le fil. En effet, en divisant successivement les nombres de la première colonne par ceux de la troisième, on a :

1re expérience.		3,657
2e	»	3,457
3e	»	2,602
4e	»	2,855
	Moyenne..	3,143

Ainsi, d'après ces résultats, qui sont aussi exacts que les procédés d'expérimentation le permettent, on arrive à cette première loi, que lorsqu'un courant électrique traverse un fil métallique quelconque, bon ou mauvais conducteur, la quantité de chaleur dégagée par le passage du courant est proportionnelle au carré de la quantité d'électricité qui passe.

Mais en outre, pour les trois spirales employées, lorsqu'on cherche la quantité de chaleur dégagée par le passage d'une même quantité d'électricité, par l'unité de courant, ou celui qui donne 1 centimètre cube de gaz (mélange d'oxygène et d'hydrogène) par minute, on a les nombres :

Spirale N° I (platine fin)...	3,143
Spirale N° II (platine gros).	0,1864
Spirale N° III (cuivre).....	0,0340

Il est facile de reconnaître que ces nombres sont en raison inverse de la conductibilité de ces fils, ou, si on aime mieux, en raison directe de la résistance de ces fils au passage de l'électricité (celle-ci étant en raison inverse de la conductibilité).

Or, d'après le paragraphe II de ce Mémoire, nous avons un moyen très-simple de trouver directement, dans chaque

cas, cette résistance; elle est exprimée par le nombre $\frac{x}{A}$ tiré de la formule (*a*).

En cherchant par expérience, comme nous l'avons indiqué, ces trois quantités, j'ai trouvé les trois valeurs suivantes, qui indiquent les rapports de la résistance de ces fils à la conductibilité.

Spirale N° I $\frac{x}{A}$ (moyenne) $= 3,687$

Spirale N° II $\frac{x}{A}$ (moyenne) $= 0,2005$

Spirale N° III $\frac{x}{A}$ (moyenne) $= 0,0454$,

d'où, en comparant les quantités de chaleur dégagées par ces fils, si la loi est vraie, on a :

	Quantités de chaleur dégagées	
	Par expérience.	Par le calcul
Spirale N° I....	3,143	3,143
Spirale N° II...	0,186	0,177
Spirale N° III..	0,034	0,0387

Ces approximations sont aussi exactes que possible.

Ainsi on peut regarder comme démontrées les lois suivantes, que l'on observe aussi lors de la chaleur dégagée par le passage de l'électricité libre dans les fils métalliques, et qui ont déjà été annoncées par plusieurs physiciens.

La quantité de chaleur dégagée par le passage d'un courant électrique dans un fil métallique est en raison directe du carré de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné dans ce fil.

Ainsi, appelons M cette quantité de chaleur, en prenant pour unité celle qui élève de zéro à 1 degré 1 gramme d'eau, Q la quantité d'électricité qui passe, mesurée en prenant pour unité la quantité qui, en décomposant l'eau, donne par minute 1 centimètre cube d'hydrogène et d'oxy-

gène ramené à 0 degré et à $0^m,76$, correction faite de la vapeur d'eau, et C sa conductibilité rapportée à celle d'un métal quelconque prise pour unité.

On a

$$M = A \frac{Q^2}{C},$$

d'après ce que nous venons de voir.

En supposant que le fil ait un diamètre D et une longueur L, comme sa conductibilité doit être multipliée par

$$\frac{1}{4} \cdot \frac{\pi D^2}{L},$$

on aura

$$M = A \frac{L}{D^2} \cdot \frac{Q^2}{C},$$

A étant un coefficient constant pour la même substance.

D'après mes expériences, voici la valeur de ce coefficient constant A pour le platine pur, en prenant pour unité de longueur 1 centimètre :

$$\text{Platine } \frac{A}{C} = 0,0000019692\,;$$

et pour un fil de 1 mètre de long sur 1 millimètre de diamètre, les valeurs sont 10 000 fois plus grandes, et on a :

$$\text{Platine } \frac{A}{C} = 0,019692,$$

d'où, pour la formule

$$M = 0,019692 \frac{L}{D^2} \cdot Q^2,$$

car ici le coefficient est la valeur de $\frac{A}{C}$. Pour avoir sa valeur pour un fil métallique quelconque, il faut diviser ce nombre par celui qui représente le coefficient de conductibilité de ce fil, pris par rapport au platine, nombres qui sont connus.

Ayant la quantité de chaleur dégagée, il est aisé de trouver l'élévation de température développée en chaque point d'un fil métallique, s'il n'y avait pas de déperdition. Reprenons la formule

$$M = \frac{A}{C} \cdot \frac{L}{D^2} Q^2.$$

Soit t l'élévation de température de chaque point au-dessus de celle du milieu ambiant, d la densité du fil, γ sa chaleur spécifique, on a aussi

$$M = \frac{1}{4} \pi D^2 L \gamma dt, \text{ d'où } \frac{1}{4} \pi D^2 L \gamma dt = \frac{A}{C} \cdot \frac{L}{D^2} Q^2,$$

c'est-à-dire

$$t = \frac{4A}{\pi C \gamma d} \cdot \frac{Q^2}{D^4},$$

formule indépendante de la longueur L. On voit par là :

1°. Que, quelle que soit la longueur d'un fil métallique, pourvu que son diamètre soit constant, s'il passe la même quantité d'électricité dans ce fil, l'élévation de température en chaque point sera toujours la même.

Cette loi a été observée par M. Peltier, à l'aide de la pince thermo-électrique.

2°. L'élévation de température est, toutes choses égales d'ailleurs, en raison inverse de la quatrième puissance du diamètre.

Ces deux lois sont les mêmes que pour l'électricité statique. Comme les inconnues sont L, D, Q, toutes quantités facilement observables, et $\frac{A}{C}$, dont nous avons donné la valeur pour le platine, qui peut être trouvé pour chaque espèce de fil en connaissant C, on peut immédiatement trouver l'élévation de température d'un fil quelconque, en supposant qu'il n'y ait pas perte par le refroidissement dans l'air.

Pour le fil de platine de 1 millimètre de diamètre, on aurait

$$t = 0^{\circ},036850\, Q^2,$$

et pour un fil de 1 dixième de millimètre de diamètre,

$$t = 368^{\circ},59\, Q^2,$$

Q exprimant en centimètres cubes le mélange de gaz provenant de la décomposition de l'eau produite par le courant.

Telles sont les lois du dégagement de la chaleur lors du passage d'un courant électrique dans les fils métalliques. Je n'ai rapporté que quelques exemples les plus frappants, car j'ai fait d'autres expériences qui conduisent aux mêmes résultats.

§ IV. *Chaleur produite par suite du passage d'un courant à travers un liquide.*

On sait très-peu de chose sur l'élévation de température qui résulte du passage de l'électricité dans les liquides. Les seules expériences publiées sont celles de Davy et d'OErsted.

Davy a montré que l'addition à l'eau de substances facilement décomposables, telles que du nitrate d'ammoniaque, augmentait tellement la faculté qu'avait le courant d'échauffer l'eau, qu'il en résultait une volatilisation prompte du liquide. Ayant placé dans le circuit d'une petite batterie de 100 paires de petites plaques deux cônes d'or remplis d'eau distillée, communiquant par une mèche d'asbeste, il plongea un thermomètre successivement dans chacun des liquides, puis ajouta à l'eau du cône positif une goutte de solution de sulfate de potasse. La décomposition commença aussitôt et fut suivie d'une élévation de température qui devint suffisante pour faire entrer l'eau en ébullition en moins de 2 minutes. Avec une solution de nitrate d'ammoniaque, la chaleur dégagée s'éleva tellement, qu'elle évapora l'eau entièrement en 3 ou 4 minutes, avec un bruit

semblable à une explosion. D'après Davy, la neutralisation des deux électricités, devenues libres par la décomposition électro-chimique du sel, aurait donc une grande influence sur les effets calorifiques?

M. Oersted a vu que, lors de la décomposition électro-chimique de l'eau, la température au pôle positif était plus élevée qu'au pôle négatif, et que la température au milieu du liquide était plus considérable qu'aux pôles. Ainsi, dans une expérience, le thermomètre placé près du pôle positif marquait 20°,5, celui près du pôle négatif 18 degrés, et un troisième, placé entre les deux, 23 degrés.

Ne peut-on pas attribuer cette différence à ce que les substances gazeuses, quand elles se dégagent, ne reprennent pas la même quantité de chaleur en reprenant l'état gazeux?

On voit qu'il n'y avait que quelques faits isolés relativement à l'action calorifique du courant électrique qui traverse les liquides. J'ai voulu étudier cette question à l'aide de la méthode employée pour les fils métalliques, afin de voir si les lois étaient les mêmes. Mais ici il y a un élément de plus que dans les fils métalliques : la décomposition du liquide, les réactions qui s'opèrent aux pôles entre les éléments alcalins ou acides, puis entre ces éléments et les électrodes, lorsque ceux-ci sont attaqués par les éléments transportés. Les effets doivent donc être très-complexes, puisqu'ils se compliquent de la chaleur dégagée dans les diverses actions chimiques. Nous allons voir qu'on peut cependant reconnaître quelques-unes des lois auxquelles sont soumis ces phénomènes, et obtenir des résultats intéressants pour la chimie.

L'appareil employé est à peu près le même que celui que nous avons décrit dans le paragraphe précédent, ainsi que le mode d'expérimentation : seulement, au lieu du calorimètre en cuivre, représenté *fig.* 3, on se sert d'un creuset de platine assez mince, *fig.* 5.

Ce creuset a une capacité telle, qu'il peut contenir à peu près 25 grammes d'eau distillée. Son couvercle est percé de trois ouvertures : l'une B, qui sert à fixer le thermomètre ; les deux autres t, t', dans lesquelles passent de petits tubes de verre traversés par des fils métalliques, qui viennent s'attacher aux lames L et L' qui doivent servir d'électrodes. Un autre fil, f, f' entoure le creuset, de sorte qu'en plongeant le bout d dans la capsule a'''' de la *fig.* 4, et l'extrémité d' dans a^{v}, le courant électrique établi entre a et a'' traversera le liquide contenu dans le creuset, qui sera lui-même un des pôles, et les deux lames L, L' l'autre pôle.

On peut ainsi opérer, comme précédemment, soit par la méthode des températures stationnaires, soit par l'élévation de température du liquide pendant un temps déterminé, en tenant compte du refroidissement.

Un des avantages d'avoir pour pôle le creuset lui-même, c'est que les gaz qui se dégagent à sa surface, traversant toute la masse liquide, en mélangent toutes les couches, de telle sorte que la masse entière se met bientôt en équilibre de température avec toutes les parties du creuset.

Afin d'agir d'abord dans le cas le plus simple, où il n'y a pas pour résultat final des changements chimiques dans la masse liquide, j'ai opéré avec des dissolutions salines, et j'ai pris pour L et L' des lames de métal de même nature que les bases de ces sels. Ainsi, si c'est de l'eau et du sulfate de cuivre, j'ai placé en L et L' des lames de cuivre ; puis j'ai fait passer le courant électrique à travers ce liquide, en prenant pour pôle négatif le creuset, et pour pôle positif les lames. Il est clair qu'il se déposera sur le creuset du cuivre métallique provenant de la décomposition du sulfate ; mais à mesure que cette réduction s'opérera au pôle positif, il se formera une quantité correspondante d'oxyde de cuivre, et par suite de sulfate, qui remplacera la portion décomposée ; il ne se dégagera pas de gaz aux deux pôles, et s'il y a absorption de chaleur dans l'acte de la décomposition au

pôle négatif, il y aura production d'une même quantité de chaleur au pôle positif, de sorte que le résultat final sera la détermination de la chaleur dégagée par le passage seul du courant dans le liquide sans décomposition chimique.

Voici les résultats obtenus en opérant avec une solution de 4 grammes de sulfate de cuivre cristallisé dans 21 grammes d'eau distillée.

La valeur de la masse liquide, du sulfate, du creuset, du thermomètre et des lames est, en eau, de $24^{gr},412$.

En opérant comme dans le chapitre précédent, j'ai obtenu :

QUANTITÉS de chaleur produite par le passage du courant.	VALEUR DE *m*.	Gaz dégagé par minute dans le voltamètre ramené à 0° et à $0^m.76$. Correction faite de la vapeur d'eau.
		cent. cubes.
0,8642		2,0007
3,0271	$m = 0,0177$	3,705
6,1176		5,487

Il est facile de voir que les nombres de la première colonne sont comme les carrés des nombres de la troisième, et que de même que pour les fils métalliques, en divisant les quantités de chaleur par les carrés des nombres qui expriment l'intensité du courant, on a :

1re	expérience.	0,2158
2e	»	0,2205
3e	»	0,2032
	Moyenne..	0,21316

pour la quantité de chaleur dégagée par le passage du cou-

rant capable, par minute, de donner 1 centimètre cube de gaz.

En prenant une solution de 4 grammes de sulfate de zinc cristallisé et de 20 grammes d'eau distillée, puis pour lames de métal, *fig.* 5, L, L' 2 lames de zinc, j'ai eu, en faisant toujours passer le courant constant de façon que les lames de zinc fussent le pôle positif :

Valeur de M = 22,968.

QUANTITÉS de chaleur dégagée.	VALEUR DE *m*.	Gaz dégagé par minute dans le voltamètre ramené à 0° et à 0m,76. Correction faite de la vapeur d'eau.
		cent. cubes.
0,65275	0,022	1,234
5,1908		4,143
17,9610		7,504
30,4326		8,5827

La même loi que plus haut s'observe ; en divisant successivement les quantités de chaleur par les carrés des nombres qui expriment les quantités de gaz dégagées par minute, c'est-à-dire l'intensité du courant, on a :

1re expérience.		0,4280
2e	»	0,3024
3e	»	0,319
4e	»	0,4123
Moyenne...		0,3654

Dans d'autres circonstances semblables aux précédentes, j'ai toujours trouvé que, pour un même liquide, *la quantité de chaleur est proportionnelle au carré de l'intensité du courant, ou de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné.*

Il est facile de démontrer que le dégagement de chaleur suit la seconde loi, c'est-à-dire qu'il est en raison inverse du pouvoir conducteur des liquides pour l'électricité.

D'après les formules données plus haut, § II, en cherchant à l'aide de l'appareil, *fig.* 1, la valeur $\frac{X}{A}$ qui mesure la résistance à la conductibilité pour ces deux liqnides, j'ai trouvé :

Eau distillée, 21 gram., sulfate de cuivre, 4 gr. $\frac{X}{A} = 0,4$,

Eau distillée, 20 gram., sulfate de zinc, 4 gr... $\frac{X}{A} = 0,491$.

Je prends ensuite un fil très-fin de platine, que je nommerai *fil étalon*, parce que je cherche la résistance à la conductibilité des corps par rapport à ce fil; et alors connaissant, d'après des expériences préalables, la résistance à la conductibilité de ce fil étalon, par rapport aux spirales indiquées dans le chapitre précédent, je peux en déduire la résistance des corps par rapport aux spirales.

J'ai ainsi :

$$\text{fil étalon } \frac{X}{A} = 15,32.$$

Donc le rapport de la résistance des deux dissolutions au fil étalon est de

0,0261 pour la dissolution de sulfate de cuivre,
et de 0,0320 pour la dissolution de sulfate de zinc.

Mais, d'après des expériences, le fil étalon a, par rapport aux trois spirales, une conductibilité telle, que pour un courant capable de donner 1 centimètre cube de gaz (oxygène et hydrogène à 0 degré) par minute, la quantité de chaleur dégagée serait 10,027. Donc, si la loi relative à la conductibilité est vraie pour un courant capable de former

1 centimètre cube de gaz, la quantité de chaleur dégagée dans les liquides serait :

Pour le cuivre....	$10,027 \times 0,0261 = 0,26$;
Pour le zinc.....	$10,027 \times 0,032 = 0,32$.

Par expérience, on a trouvé 0,21 et 0,36. Ces nombres sont peu différents, si l'on considère que la chaleur dégagée par le passage du courant dans le liquide est augmentée de celle qui est dégagée par suite du passage du courant dans les parties métalliques qui entourent le liquide. Ainsi les résultats sont aussi exacts qu'on peut le désirer dans ce genre de recherches, surtout pour des quantités de chaleur variant de 1 à 60.

On peut donc admettre les lois suivantes :

« Lorsqu'un courant électrique traverse une dissolution saline, et que l'électrode positif est d'un métal de même nature que celui dont l'oxyde forme la base du sel dissous, et qu'il ne se dégage aucun gaz aux électrodes, le seul résultat final du courant est un dépôt métallique au pôle négatif et une solution d'une même quantité de métal au pôle positif; dans ce cas, la quantité de chaleur dégagée par suite du passage de ce courant à travers ce liquide est soumise aux mêmes lois que dans les fils métalliques, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle au carré du nombre qui représente l'intensité du courant, ou bien au carré de la vitesse de l'électricité, et proportionnelle à la résistance de ce liquide à la conductibilité, ou en rapport inverse de sa conductibilité électrique; cette quantité de chaleur peut, en outre, être calculée de la même manière que dans les fils métalliques. »

Ces premières expériences nous montrent, comme nous l'avons admis plus haut, que s'il y a dégagement de chaleur à un pôle, par suite d'une combinaison chimique, ce dégagement compense exactement l'absorption de chaleur qui a

lieu à l'autre pôle, et qui est nécessaire pour opérer une décomposition de la même matière.

Je ne pense donc pas, comme l'avait cru Davy, que la neutralisation des deux électricités, devenues libres par la décomposition électro-chimique du sel, ait une influence sur les effets calorifiques, puisque alors, comme dans mes expériences, la chaleur dégagée par la réunion de ces électricités compenserait l'absorption de chaleur nécessaire à la décomposition électro-chimique de ce sel.

Le cas précédent est le plus simple, puisque, comme je l'ai démontré § II, le pouvoir conducteur du liquide ne change pas, et qu'il n'y a pas de dégagement de gaz aux électrodes. Examinons maintenant ce qui arrive lorsqu'on soumet à l'expérience, dans le creuset, *fig.* 5, mis à la place de C, *fig.* 4, un liquide qui donne lieu à un dégagement de gaz; et d'abord prenons le cas le plus simple, celui où le liquide est de l'eau.

Comme l'eau distillée n'est pas conductrice, on lui ajoute une ou deux gouttes d'un acide quelconque, ou d'un alcali; l'eau alors est décomposée, l'acide ne servant que pour rendre l'eau plus conductrice. On suppose, bien entendu, que les électrodes soient en platine. Pour que dans le creuset, *fig.* 5, toute la masse liquide soit bien à une température uniforme, on prend le creuset lui-même pour un des pôles, comme il a été dit précédemment; alors les gaz, en se dégageant, traversent le liquide, et mélangent continuellement les différentes couches.

On peut tenir compte de la quantité d'eau décomposée dans l'appareil en mesurant le volume total de gaz fourni par le voltamètre, quantités qui sont égales d'après la loi de M. Faraday. Cette correction est très-petite, car elle ne porte que sur les $\frac{1}{25000}$ des nombres trouvés pour les quantités de chaleur; mais on néglige la perte de chaleur due à ce que les gaz hydrogène et oxygène se mélangent à l'air. Cette perte est aussi très-petite relativement à la

quantité de chaleur dégagée et absorbée par le liquide.

Cela posé, voici les différents résultats que j'ai obtenus en opérant avec de l'eau acidulée à différents degrés.

Dans la troisième colonne du tableau suivant se trouvent les quantités de chaleur dégagée ; dans la quatrième, le volume en centimètres cubes de gaz dégagé par minute, nombre qui donne l'intensité du courant ; et dans la cinquième, le quotient résultant de la division des nombres de la troisième colonne pour ceux de la quatrième.

SUBSTANCES.	ÉLÉVATION de température au-dessus de l'air ambiant.	QUANTITÉ de chaleur dégagée Q	VOLUME de gaz par minute. Intensité du courant q	RAPPORT $\frac{Q}{q}$
Eau acidulée par l'ac. sulfurique	5°,25	2,44405	cent. cub. 1,039	2,352
25 grammes d'eau et 2 gouttes d'acide.....	12°,75	7,58726	2,039	3,721
Idem plus acidulée...	1er procédé. Temp. stationnaire 5°35	2,54228	1,352	1,88
	2e procédé.. 1,10	4,64574	2,095	2,217
	2e procédé.. 3,41	10,317	3,719	2,774
Eau très-peu conductrice	2e procédé.. 0°43	1,1943	0,334	3,5557
	2e procédé.. 1,70	4,4271	1,38	3,2080
	2e procédé.. 3,5	9,0715	2,475	3,6693
Idem...............	2e procédé.. 0°95	2,1396	0,923	2,3181
	2e procédé.. 6,16	8,6596	2,666	3,248

Appelons Q la quantité de chaleur dégagée, M un nombre qui dépend de la conductibilité, et N la quantité de chaleur absorbée pour qu'un poids d'eau, en se décomposant,

donne un centimètre cube des deux gaz oxygène et hydrogène mélangés. D'après les nombres trouvés par MM. Dulong et Petit, la chaleur dégagée, lorsque l'hydrogène brûle, par chaque litre d'oxygène absorbé, est égale à 6213,28, ou

$$N = \frac{1}{3}\, 6{,}21328 = 2{,}071.$$

Si la loi énoncée plus haut est vraie, on aura

$$Q = Mq^2 - Nq,$$

et il serait facile, d'après le tableau précédent, de trouver M et N; mais, comme nous l'avons vu, lors de la conductibilité, M est variable et dépend de q, de sorte que la question est plus compliquée; on peut, comme nous l'avons vu, supposer

$$M = \frac{m}{q^{\alpha}},$$

m étant une constante et α peu différents de $\frac{1}{2}$, de sorte que l'équation devient

$$Q = Mq^{2-\alpha} - Nq \text{ et de là } \frac{Q}{q} = Mq^{1-\alpha} - N.$$

De sorte que, si l'on ajoute aux nombres de la quatrième colonne la valeur $N = 2{,}07$, on aura l'expression $Mq^{1-\alpha}$; ainsi, connaissant α on pourra trouver M. Mais on a une seconde valeur de M en multipliant la résistance à la conductibilité mesurée, comme il a été dit plus haut, au moyen du fil étalon, par la quantité de chaleur développée dans ce fil, lorsqu'un courant, capable de donner par minute 1 centimètre cube de gaz, le traverse.

On a donc un moyen de reconnaître si ces deux valeurs de M s'accordent. En écartant la troisième expérience, dont les résultats sont peut-être un peu fautifs, j'ai eu :

	QUANTITÉ de chaleur dégagée Q	INTENSITÉ du courant q	RAPPORT $\frac{Q}{q}$	VALEUR de $\frac{Q}{q} + N$.	VALEUR de M.	VALEUR de M trouvée par la conductibilité.
1re expér....	2,44405	cent. cub. 1,039	2,352	4,422	4,34	4,36
	7,58726	2,039	3,721	5,791		
2e expérience	2,54228	1,352	1,88	3,950	3,72	3,11
	4,64574	2,095	2,217	4,288		
	10,317	3,719	2,774	4,844		
4e expérience	2,1396	0,923	2,3181	4,388	4,37	4,27
	8,6596	2,666	3,248	5,318		

L'expérience suivante, faite avec de l'eau acidulée, montre bien encore que la chaleur prise au liquide par l'eau qui se décompose, doit entrer dans l'expression de la chaleur dégagée par l'action du courant.

Quantité de chaleur dégagée.	Quantité de gaz produit par minute.	Résistance à la conductibilité mesurée dans chaque cas.
1,1955	0c.c.,87	3,488
2,450	1 ,27	3,186

Ainsi on doit avoir

$$2,450 = m.3,186.(1,27)^2 - 2,07.1,27$$
$$1,1955 = m.3,488.(0,87)^2 - 2,07.0,87,$$

d'où

$$\frac{5,0789}{2,9963} = \frac{3,186}{3,488} \cdot \left(\frac{1,27}{0,87}\right)^2 = 0,91.2,131;$$

et en effectuant, les deux rapports sont 1,69 et 1,93.

Ces rapports sont sensiblement les mêmes si l'on fait attention aux difficultés des expériences, car une erreur de $\frac{1}{10}$ de degré centigrade apporte une différence assez grande dans les résultats, surtout lorsque le courant est très-faible, car l'élévation de température n'est alors que de quelques dixièmes de degré.

On voit par là que si les expériences étaient très-exactes, on pourrait calculer le coefficient 2,07, c'est-à-dire avoir par ce moyen la chaleur dégagée lors de la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène. Mais pour avoir des nombres très-exacts à l'aide de cette méthode, il faut opérer sur de plus grandes masses, avec des courants plus énergiques; c'est ce que je compte faire dans un nouveau travail.

On peut donc poser en principe cette loi :

« Dans la décomposition électro-chimique de l'eau, si l'on ajoute à la chaleur dégagée dans le liquide par le passage du courant, celle qui serait produite par la recomposition de l'eau formée à l'aide des gaz dégagés aux deux pôles, on a des nombres qui sont proportionnels aux résistances à la conductibilité, et en raison directe des carrés de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné. »

On vérifie également cette loi en employant, pour rendre l'eau plus conductrice, un sel soluble tel que du sulfate de soude, dont les éléments, l'acide sulfurique et la soude, sont solubles, et se recombinent continuellement dans le creuset à mesure que la décomposition a lieu; de sorte que l'eau est décomposée comme si elle était seule, et ce qui le prouve, c'est que, lorsque deux voltamètres sont placés dans le même courant, et que l'un contient de l'eau acidulée, l'autre de l'eau tenant en dissolution du sulfate de soude, ils donnent la même quantité de gaz oxygène et hydrogène.

J'ai trouvé encore la même loi avec différents liquides tenant en dissolution des sels métalliques, et avec de l'eau

rendue conductrice avec de la soude ou d'autres corps, suivant la nature des électrodes positifs, en employant pour électrode positif différents métaux oxydables, tels que du zinc et du cuivre. J'ai pris, pour exprimer la chaleur dégagée dans ces actions chimiques, les nombres trouvés par M. Dulong, et qui se trouvent dans le premier volume du *Traité de Physique appliquée aux sciences naturelles,* par mon père.

Si l'on opère, par exemple, dans le creuset, *fig.* 5, avec de l'eau et un peu de soude pour liquide conducteur, et des lames de zinc L, L', si les courants ne sont pas très-énergiques lorsque L, L' seront le pôle positif, tout l'oxygène sera absorbé; si, au contraire, il y avait une trop grande quantité d'électricité qui passât, il faudrait tenir compte de la quantité d'oxygène non absorbée.

Voici une des expériences que j'ai faites.

Liquide conducteur 22 grammes d'eau, 2 grammes de soude caustique. Lames de zinc positives.

Quantité de chaleur dégagée par l'observation.	Quant. du gaz donné par le courant par minute.	Rapport $\frac{Q}{q}$.
0,8039	$0^{c.c.}$,1407	5,713
3,0777	0 ,3124	9,843

La formule citée plus haut est

$$Q = Mq^2 - Nq \quad \text{ou} \quad \frac{Q}{q} + N = Mq.$$

Ici N est la différence entre la chaleur absorbée pour décomposer l'eau, et celle qui se dégage par l'oxydation du zinc.

La 1re pour 1 cent. cube de gaz est....... 2,07 }
Et la 2e............................ 2,52 } (Dulong).

De sorte que $N = -(0,45)$, et l'on a pour les deux cas :

$$\frac{5,713 - 0,45}{9,843 - 0,45} = \frac{M}{M'} \cdot \frac{q}{q'} = \frac{M}{M'} = 0,4183,$$

c'est-à-dire

$$\frac{M}{M'} = 1,339.$$

Or, par expérience, en cherchant directement les conductibilités, j'ai eu

$$\frac{M}{M'} = 1,40$$

pour le rapport inverse des pouvoirs conducteurs, nombre peu différent du précédent.

En changeant le sens du courant, c'est-à-dire en prenant les lames de zinc L, L' pour pôle négatif, alors il n'y a plus d'absorption de gaz, et l'on a les mêmes résultats qu'avec de l'eau acidulée et des électrodes inoxydables. En effet, j'ai eu :

Quantités de chaleur dégagée.	Intensité du courant.	Rapport $\frac{Q}{q}$.
2,4737	1c.c.,1096	2,299
7,6024	2 ,2097	3,440

On a

$$\frac{3,440 + 2,07}{2,299 + 2,07} = \frac{M}{M'} \cdot 1,992, \quad \text{d'où} \quad \frac{M}{M'} = 0,634,$$

et par expérience on a trouvé

$$\frac{M}{M'} = \sqrt{\frac{1,1096}{2,2097}} = 0,70.$$

Avec les lames de cuivre on a des résultats analogues, c'est-à-dire que, lors du passage d'un courant dans l'eau en employant pour pôle positif une lame oxydable et pour pôle négatif une lame inoxydable, si le liquide n'attaque pas chimiquement le métal, la quantité de chaleur dégagée par le courant, augmentée de celle qui serait dégagée par la recomposition des gaz oxygène et hydrogène dégagés, et diminuée de celle qui a lieu par la combinaison de l'oxy-

gène avec le métal, est en raison directe du carré de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné, et de la résistance à la conductibilité électrique au passage des lames dans ce liquide.

J'ai fait encore d'autres expériences que je ne rapporterai pas ici, avec différentes dissolutions, et qui prouvent toutes que le dégagement de la chaleur dans les liquides, par suite du passage d'un courant, suit les mêmes lois que dans les métaux, c'est-à-dire qu'il est en raison directe du carré de la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné, et inverse de la conductibilité, ou bien directe de la résistance à la conductibilité au passage des électrodes dans ce liquide ; si toutefois on a égard à la chaleur dégagée dans le courant de l'opération par suite des réactions chimiques qui s'opèrent aux électrodes entre les éléments qui y sont transportés par l'effet de l'action chimique du courant, et à l'absorption de chaleur nécessaire au nouvel état moléculaire des combinaisons chimiques décomposées.

Nous avons dit plus haut que la formule

$$Q = Mq^2 - Nq,$$

dans laquelle Q est la quantité de chaleur dégagée par l'action du courant, M un nombre inversement proportionnel au pouvoir conducteur, q la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné, et N un nombre dépendant des altérations chimiques qui ont lieu aux électrodes, était applicable à tous les liquides.

A l'inspection de cette formule, on peut concevoir que si M est très-petit, il puisse y avoir une valeur de N pour laquelle on ait

$$Mq^2 < Nq \quad \text{ou} \quad Mq < N,$$

c'est-à-dire Q négatif. Cela indiquerait un abaissement de température.

Mais dans aucune expérience je n'ai jamais trouvé cette

condition. En employant même une solution d'acide nitrique pur, substance éminemment conductrice, pour laquelle on a M très-petit, l'on n'observe jamais d'abaissement de température, c'est-à-dire qu'on a toujours

$$Mq > N.$$

Or, comme généralement $M = \frac{m}{\sqrt{q}}$, m étant une constante, on a toujours

$$m\sqrt{q} > N.$$

Ainsi la quantité de chaleur produite par le simple passage d'un courant électrique dans un liquide est toujours plus grande que la chaleur qui serait dégagée si les éléments décomposés se recombinaient.

On conclut de ce qui précède les deux conséquences suivantes, qui sont importantes pour les rapports qui lient les affinités aux forces électriques :

1°. Lorsqu'un courant électrique traverse une solution en la décomposant, cette décomposition s'opère toujours en absorbant la chaleur nécessaire au nouvel état d'équilibre moléculaire des éléments séparés.

2°. La chaleur dégagée lors du passage du courant dans ce corps par suite de la résistance de ce corps à la conductibilité, étant toujours plus grande que la chaleur dégagée dans la recomposition des éléments séparés, il en résulte que l'absorption de la chaleur nécessaire au nouvel état d'équilibre moléculaire de ces éléments se fera sur cette première quantité de chaleur, et diminuera l'effet qu'aurait produit le passage seul du courant; ou, en d'autres termes, que, lors de la décomposition électro-chimique d'un corps, la chaleur dégagée en raison de la résistance de ce corps au passage de l'électricité fournit toujours aux éléments décomposés la chaleur nécessaire à leur nouvel état d'équilibre moléculaire, et qu'elle est toujours plus grande que cette dernière.

Puisque les quantités de chaleur dégagée dans les actions chimiques qui s'opèrent aux électrodes entrent dans l'expression de la chaleur dégagée par suite de l'action des courants électriques, on conçoit qu'à l'aide des lois précédentes il est possible, en opérant sur une plus grande masse de matière, de pouvoir déterminer avec exactitude ces quantités de chaleur; si l'on remarque, en outre, qu'en décomposant certains liquides au moyen de l'électricité, on peut faire naître aux pôles des composés que l'on ne peut obtenir à l'aide des procédés chimiques ordinaires, on voit que l'on pourra déterminer, par ce procédé seulement, les quantités de chaleur dégagée lors de ces combinaisons chimiques. Je citerai comme exemples l'oxydation des métaux au pôle positif et la formation des peroxydes.

N'ayant opéré que sur quelques grammes de matière, je n'ai pu déterminer avec exactitude que les lois des phénomènes, sans vouloir donner les nombres qui expriment les quantités de chaleur dégagée lors des combinaisons chimiques, car ils n'auraient pas toute la rigueur que l'on désire dans ces déterminations.

Je n'ai voulu, je le répète, dans ce premier travail, qu'étudier les effets calorifiques de l'électricité et leurs lois, et montrer leur importance dans l'étude des sciences physico-chimiques, me réservant de faire connaître ultérieurement à l'Académie les déterminations relatives aux quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques, auxquelles je serai parvenu en m'appuyant sur les principes précédemment énoncés.

LETTRE A M. DUMAS SUR LA PHOSPHORESCENCE DES VERS LUISANTS;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Au milieu d'êtres appartenant aux différents règnes de la nature, et sous des circonstances infiniment diverses, apparaissent des phénomènes de lumière spontanée que les observateurs ont toujours considérés comme dignes d'un sérieux examen, parce qu'ils ne les ont jamais vus accompagnés par un développement correspondant de chaleur, ni par les autres circonstances inséparables de la combustion ordinaire. Certains corps du règne inorganique, dont les uns se trouvent répandus sur le globe, dont les autres nous sont fournis par les préparations chimiques, deviennent plus ou moins lumineux et restent quelque temps dans cet état, après les avoir exposés à la lumière solaire ou les avoir échauffés convenablement, ou les avoir mis en présence de l'étincelle électrique. On sait aujourd'hui que dans la production de cette phosphorescence, l'étincelle électrique agit par le moyen de quelques-uns des rayons lumineux qui l'accompagnent : on a découvert aussi que les rayons de la lumière solaire ne sont pas tous également propres à exciter la phosphorescence : il y en a, parmi les plus réfrangibles, qui ont la propriété de l'exciter; il y en a, parmi les moins réfrangibles, qui l'éteignent. Pour ce qui regarde les substances végétales, on sait depuis longtemps que le bois, parvenu à un certain état de pourriture, devient lumineux, et comme il y a dans cette circonstance absorption d'oxygène, développement correspondant d'acide carbonique, cessation de lumière dans les milieux qui ne contiennent point d'oxygène, on pense, avec raison, qu'une combustion lente, semblable à celle du phosphore dans l'air, est la cause de la phosphorescence du bois pourri.

Parmi les animaux, et plus particulièrement parmi les invertébrés, il y en a beaucoup qui sont doués de la phosphorescence spontanée. Je ne parlerai ni des poissons, lesquels, à ce qu'il paraît, deviennent lumineux en se putréfiant par l'hydrogène phosphoré qu'ils émettent, ni des scintillations que l'on remarque quelquefois sur les yeux albins de quelques mammifères : il semble que l'on doive attribuer ces scintillationss à la propriété du tapis lucide, lequel concentre et réfléchit, ainsi qu'un miroir concave, les plus faibles rayons extérieurs.

Je ne m'occuperai pas non plus des traînées de lumière que l'on a remarquées, dit-on, sur le corps de certains individus malades, et qu'on a voulu, sans aucun fondement, attribuer à des décharges électriques.

Je dirai enfin que je n'ai pas l'intention de m'occuper de la lumière qui jaillit de certains *annélides* et de quelques *ophiures*. M. de Quatrefages a prouvé, par son observation classique, qu'elle est due à un effet de contraction musculaire. L'animal qui a formé le sujet de mes recherches et de mes observations pendant mon séjour du mois de juin aux bains de Lucques, et pour lesquelles mon aide, M. le docteur Sbragio, m'a été d'une grande utilité, c'est la *Lampiris italica*, c'est-à-dire, un insecte coléoptère qui vit dans l'herbe, et qui commence à se montrer, dans le printemps et dans l'été, un instant après le coucher du soleil.

Les deux derniers segments du corps de cet insecte sont, si on les observe de jour, d'une couleur jaunâtre; si on les observe dans l'obscurité, ils apparaissent un peu lumineux; dans la nuit ils répandent une lumière considérable et intermittente. Lorsqu'on a pris cet insecte et qu'on le tient renversé sur une table pour le mieux observer, il est curieux de voir que la lumière cesse parfois tout à fait, et puis qu'elle brille de nouveau, soit qu'on touche légèrement l'animal, soit qu'on ne le touche pas. Ce dernier fait conduisit M. Macaire, qui l'avait observé, à admettre

que la volonté de l'animal intervenait dans l'émission de la lumière. Pendant qu'on examine l'insecte dans cette position, la lumière apparaît quelquefois çà et là sur les anneaux, par une espèce de scintillation qui se reproduit avec régularité. Ce n'est certainement pas par le moyen d'une espèce de membrane, tendue le long des anneaux lumineux, comme quelques-uns l'ont prétendu, que cesse la phosphorescence. Cette membrane n'existe nullement, puisque l'insecte est transparent dans la partie ventrale.

Nous verrons dans la suite que tout nous porte à admettre que la phosphorescence n'est pas continue, parce que la cause qui la produit n'est pas continue et qu'on peut comprendre comment celle-ci se renouvelle à peu près périodiquement. L'observation qui m'a toujours surpris dans l'étude de cette phosphorescence, c'est celle de la lumière que continue à donner la matière jaunâtre contenue dans les derniers anneaux de l'insecte, même après qu'on l'en a séparée. Il suffit de tuer un ver luisant et de l'écraser sur la main, pour voir de longues traînées de lumière qui prennent origine de la matière jaunâtre, laquelle se trouve dans les anneaux de l'insecte. Cette phosphorescence continue plus ou moins longtemps, suivant les diverses circonstances que nous étudierons dans la suite.

Il est certain par ce fait, que l'intégrité de l'animal, sa vie, ne sont pas essentiellement nécessaires à la production de la phosphorescence. Je suis parti de ce point pour étudier sur cette matière, ainsi séparée du corps de l'insecte, l'influence de diverses circonstances, telles que chaleur, électricité, milieux gazeux divers, comme avaient fait tous ceux qui se sont occupés avant moi de ce phénomène si curieux. Dans le même temps, j'ai étudié les mêmes choses sur l'insecte intact et vivant, et c'est par la comparaison que je crois être parvenu à mieux fixer la nature du phénomène. Nous avons mis des vers luisants bien vivaces et étincelants dans un tube de verre plongé dans l'eau. Un

thermomètre à petite boule était environné de ces vers luisants. Je ferai remarquer ici que j'ai tâché plusieurs fois, mais toujours sans résultat, de découvrir si le thermomètre qui était ainsi disposé indiquait une température plus élevée que lorsqu'il n'était pas environné par les insectes. En chauffant l'eau légèrement, je vis croître l'intensité de la lumière jusqu'à + 30 degrés Réaumur environ. A cette température, l'intermittence cesse, la lumière est continue. En continuant à chauffer l'eau, la lumière devient rougeâtre. A 40 degrés Réaumur, la lumière cesse tout à fait et pour toujours, et l'insecte meurt : si on l'écrase, la matière des derniers segments ne donne plus de lumière. En agissant non plus sur les vers luisants intacts, mais sur les derniers segments lumineux seulement, je n'ai aperçu aucune différence.

Ces résultats confirment les expériences que M. Macaire faisait en agissant sur les vers luisants tout entiers et en les tenant au milieu de l'eau qu'on réchauffait successivement. En exposant de la même manière ces insectes au refroidissement, j'ai rencontré quelques différences dans les expériences de ce physicien. En mettant un tube avec des vers luisants au milieu de la glace, la lumière ne cesse pas, et, après quinze ou vingt minutes, j'ai vu les vers luisants qui brillaient. La lumière est devenue plus faible seulement, et elle a cessé d'être intermittente. Retirés du tube et mis sur la main, ces insectes reprennent leur ancien éclat. La même chose est arrivée lorsque j'ai agi seulement sur les derniers segments lumineux. En plaçant le tube dans lequel étaient renfermés les vers luisants, avec le thermomètre, au milieu d'un mélange frigorifique de — 5 degrés Réaumur, après huit ou dix minutes, ces vers luisants cessent de briller et semblent privés de mouvement; si on les retire et qu'on les mette sur la main, on leur voit recouvrer la vie et la splendeur. Si, lorsqu'ils sont dans un tube à — 5 degrés Réaumur, on déchire avec un fil métallique à pointe leurs derniers segments,

on voit briller pour un instant une faible lueur. Ce fait nous est confirmé, puisque nous voyons que les seuls derniers segments ou la matière lumineuse qui s'y trouve, cessent tout à fait de briller à — 5 degrés Réaumur. Retirée et chauffée, la matière lumineuse brille de nouveau pour un instant et devient, comme à l'ordinaire, rougeâtre avant de s'éteindre, si la chaleur est trop forte. J'ai mis dans le même temps, dans deux cloches de verre semblables, plusieurs vers luisants et un nombre égal de segments lumineux tirés d'insectes de la même espèce. Après avoir rempli ces cloches de mercure, j'y ai fait passer de l'acide carbonique; quelques secondes après, la lumière a cessé tout à fait, aussi bien pour les individus intacts que pour les segments. Si j'introduis alors un peu d'air dans la cloche, la lumière reparaît sur les insectes et sur les segments : elle est bien plus vive, elle jaillit avec plus de rapidité si l'on y introduit quelques bulles d'oxygène. On voit les vers luisants, qui semblaient morts dans l'acide carbonique, reprendre leur mouvement et leur vie à l'introduction de l'oxygène.

La vie et l'apparition de la phosphorescence n'ont pas lieu si l'on tarde quelque temps, par exemple trente à quarante minutes, à introduire l'oxygène ou l'air. Les seuls segments lumineux qui sont restés obscurs encore pendant plus longtemps dans l'acide carbonique, reprennent leur luisant dès qu'on y introduit l'oxygène. En employant l'hydrogène au lieu de l'acide carbonique, les vers luisants, aussi bien que les segments lumineux, brillent pendant un temps bien plus considérable que lorsqu'on se sert d'acide carbonique. La différence est bien plus petite pour les vers entiers ; elle est plus considérable pour les fragments lumineux. Dans un cas, j'ai vu que ceux-ci ont continué à briller pendant vingt-cinq ou trente minutes.

Les vers luisants qui ont cessé de briller dans le gaz hydrogène recouvrent aussi la vie dans l'air et mieux dans l'oxygène, et la phosphorescence reparaît à l'instant, à

moins, toutefois, qu'on ne tarde plus de quinze ou vingt minutes.

Il arrive constamment que dans les insectes intacts l'intermittence cesse toujours avant la lumière. On remarque aussi, une heure après que les vers et les fragments ont cessé de briller, une lumière faible, mais bien visible, que l'on obtient en écrasant sur la main leurs segments; cette lumière, toutefois, n'est que momentanée. Dans le chlore pur, les vers, ainsi que les segments lumineux, vivent et brillent pendant quelques minutes. Après que la vie et la phosphorescence ont cessé, je ne me suis jamais aperçu qu'elles aient reparu, soit en introduisant de l'air ou du gaz oxygène, soit en réchauffant ou en écrasant les insectes. Je rapporterai maintenant les expériences les plus concluantes que j'ai faites en étudiant l'action des vers luisants et des seuls segments lumineux sur l'air atmosphérique et sur l'oxygène. J'ai mis sous une cloche de verre graduée neuf vers vivants et un pareil nombre de segments lumineux dans une égale quantité d'air. Vingt-quatre heures après, les insectes ne brillaient plus, tandis que les segments étaient un tant soit peu lumineux. L'air qui était resté dans les deux cloches fut analysé trente-six heures après : l'oxygène avait entièrement disparu et il avait été remplacé par son volume d'acide carbonique. Dans 11$^{c.c.}$,8 d'air atmosphérique dans lequel étaient les vers, on trouva 2$^{c.c.}$,4 d'acide carbonique. L'oxygène n'a pas tout disparu, avec les seuls segments lumineux. Les vers qui ont resté vingt-quatre heures dans une cloche de verre, dans l'air atmosphérique, deviennent lumineux pour un moment si on les échauffe avec une lampe, même lorsqu'ils ont cessé de donner des signes de vie et de phosphorescence. J'ai mis des insectes vivants et lumineux dans du gaz oxygène contenu dans des cloches de verre remplies sous le mercure. Ils y ont vécu quarante heures sans cesser de donner de la lumière. J'ai mis dix segments lumineux, pris sur dix vers luisants pleins de vie, dans de l'oxy-

gène pur : ces segments ont continué à briller durant *quatre jours entiers*, et on les voyait lumineux même dans le jour, à moins qu'on ne les regardât dans un endroit trop éclairé.

Ayant analysé le gaz qui était resté, j'ai trouvé qu'il était composé d'un tiers d'acide carbonique ; le restant, c'était de l'oxygène. Ayant remis de nouveaux segments lumineux dans ce gaz oxygène, après avoir ôté avec la potasse l'acide carbonique, j'ai obtenu le même résultat qu'auparavant.

Les segments, après quatre jours, ne donnaient plus de lumière, même en les échauffant. Voici les nombres de quelques expériences :

Vers luisants entiers dans l'oxygène..........	6c.c.,8
Après trente heures le volume du gaz était....	6 ,2
La potasse a absorbé.......................	4 2

Le gaz resté, c'était de l'oxygène, et il disparut par le moyen d'un petit morceau de phosphore, à l'exception d'une seule très-petite bulle. D'autres vers furent placés dans 11c.c.,8 d'air atmosphérique. Après trente-six heures le volume n'avait pas changé, et l'on trouva qu'il contenait 2c.c.,4 d'acide carbonique. Les segments phosphorescents des insectes furent mis dans 6 centimètres cubes d'oxygène : on fit l'analyse du gaz, dont le volume était réduit à 5c.c.,8 après vingt-quatre heures, et l'on trouva qu'il contenait 2 centimètres cubes d'acide carbonique; le restant, c'était de l'oxygène. Dans toutes ces expériences je n'ai jamais agi que sur huit ou dix segments lumineux d'un nombre égal de vers luisants.

J'ai remarqué aussi que dans un mélange de 9 parties d'hydrogène et 1 d'oxygène, les vers ont continué à vivre et à briller : après douze heures cet état durait encore. J'ai trouvé qu'environ la moitié de l'oxygène avait été remplacée par un volume égal d'acide carbonique. Dans un mélange de 9 parties d'acide carbonique et 1 d'oxygène, les vers ne brillaient que deux ou trois heures et cessaient de vivre

après douze heures. On a vu que deux tiers d'acide carbonique et un tiers d'oxygène suffisent pour faire un mélange dans lequel le ver luisant ne peut ni vivre ni briller longtemps. Je me suis aperçu aussi que dans ce mélange une portion d'oxygène a disparu. Le gaz acide carbonique semble agir comme un gaz délétère. Les segments lumineux mis dans ce mélange offrent, quant à la durée de la lumière, les mêmes résultats que les vers intacts : l'oxygène absorbé et l'acide carbonique émis sont à peu près un quart moins que celui que nous avons vu pour les vers intacts. Le volume qui disparaît pendant l'expérience est l'effet d'un peu d'eau introduite avec le corps des insectes, laquelle eau dissout l'acide carbonique qui se forme peu à peu.

Ayant observé que les vers continuaient à vivre durant plusieurs heures, même après qu'on leur avait arraché les segments lumineux, j'ai eu occasion de faire une expérience curieuse, laquelle est tout à fait d'accord avec celles que j'ai déjà citées. J'ai pris vingt vers luisants en vie et brillants, et je les ai introduits dans une cloche graduée sur le mercure, laquelle contenait 6$^{c.c.}$,6 d'oxygène pur : sur vingt autres insectes également vivants et lumineux, j'ai pris avec soin les segments lucifères, puis j'ai mis les vingt insectes sans segments phosphorescents dans un milieu de 5$^{c.c.}$,6 d'oxygène pur sur le mercure.

Enfin, j'ai mis aussi dans une semblable cloche graduée, et avec 9 centimètres cubes d'oxygène, les vingt segments lumineux qui étaient restés. Après dix heures j'ai observé les trois cloches, le volume y avait diminué : c'était certainement un peu d'acide carbonique qui avait été absorbé par l'humidité des insectes et par le voile d'eau qui couvrait le mercure. Ainsi, dans la première, le gaz était 6$^{c.c.}$,2 ; dans la seconde, 5$^{c.c.}$,4 ; dans la troisième cloche le volume du gaz n'était pas sensiblement diminué : les vers intacts conservaient encore la vie et l'éclat, les segments étaient aussi phosphorescents et les demi-vers se mouvaient encore.

Dans la première, après l'absorption de la potasse, sont restés 3c. c.,8 d'oxygène ; dans la seconde, 3c. c.,7, et dans la troisième, 8c. c.,2. La potasse avait absorbé, par conséquent, 2,8 d'acide carbonique produit par les vers intacts, 1,9 d'acide carbonique dû aux vers luisants sans mouvements, et 0,8 du même acide carbonique produits par la seule substance phosphorescente.

Il est curieux, en s'arrêtant sur ces nombres, que les deux parties dans lesquelles le ver luisant a été partagé auraient agi séparément presque avec la même intensité que dans le ver intact et jouissant de la vie commune. J'ai répété cette expérience plusieurs fois, j'ai toujours trouvé que l'absorption du ver intact surpassait la somme des absorptions des demi-vers luisants, des segments lumineux et même celle des nombres cités. Je rapporterai encore une autre expérience qui conduit aux mêmes conséquences que les précédentes : j'ai mis plusieurs vers luisants dans une cloche de verre que j'ai remplie d'eau et que j'ai renversée sous un bassin hydropneumatique. Vingt minutes après, les vers avaient cessé de briller : j'ai introduit quelques bulles d'eau, et les insectes ont recouvré aussitôt la vie et la splendeur ; j'ai observé ce fait plusieurs fois. J'ai répété la même expérience avec de l'eau que j'avais fait bouillir pendant deux heures : les vers n'ont brillé que durant dix ou douze minutes. Il est remarquable qu'avec d'autres liquides qui agissent chimiquement sur la substance de l'insecte, la durée de la phosphorescence est différente. Dans l'alcool et dans l'éther la phosphorescence dure un peu plus que dans l'eau ; dans l'huile, au contraire, les vers brillent bien moins que dans l'eau. Il faut opérer comme j'ai dit et ne pas se contenter de plonger les vers dans un liquide, car ils ne tardent pas à monter à la surface. Je crois que dans ces deux dernières expériences, une portion de la durée de la phosphorescence doit s'attribuer à l'air qui reste toujours adhérent à l'insecte.

J'ai tenté aussi une autre expérience que je crois important de décrire, avant de tirer de celles que je viens de citer les conséquences qui en dépendent. J'ai pris les segments lumineux de quelques vers bien vivaces, et je les ai mis et écrasés dans un petit mortier d'agate; de cette manière, la matière de ces segments apparaît d'abord très-lumineuse, mais quelques secondes après on la voit s'affaiblir et puis cesser entièrement. Ceci a lieu encore plus tôt si le mortier est un peu chauffé. J'ai tâché de mettre dans le fond d'une cloche en verre quelque peu de substance des segments après l'avoir bien battue et à l'instant même qu'elle cessait de briller. Cette substance présente la consistance d'une espèce de mucilage, et elle s'attache aux parois de la cloche. Je la remplis de mercure, je la renverse sur la cuve à mercure et j'y introduis de l'oxygène. J'ai répété cette expérience deux fois, en agissant d'abord sur une matière appartenant à vingt insectes, et puis sur une autre appartenant à douze seulement. Au contact du gaz, j'ai aperçu, dans une expérience seulement, un signe très-faible de lumière, lequel a cessé aussitôt; dans l'autre, la matière brillait à peine lorsque le gaz fut introduit, et elle continua à briller pendant quelque temps.

Je fis l'analyse du gaz de ces deux expériences quarante-huit heures après: son volume n'avait pas varié, et l'absorption par la potasse, sur 8 centimètres cubes de gaz oxygène, ne dépassa pas $0^{c.\,c.},2$ dans l'expérience dans laquelle la lumière avait continué pendant quelques instants, et elle fut nulle dans l'autre expérience. L'oxygène était resté pur. Dans une autre expérience, j'ai chauffé vingt segments lumineux à 40 degrés environ, en mettant dans l'eau chaude à la même température le tube dans lequel ils étaient contenus. Les segments sont devenus rougeâtres et ont cessé de briller; alors j'ai rempli le tube de mercure, je l'ai renversé sur la cuve, et j'y ai introduit de l'oxygène: je n'ai point aperçu de lumière, et après quatre jours la potasse n'a indiqué au-

cune absorption. Ces segments n'ont fait que cesser de briller et l'oxygène n'a plus été absorbé, et par conséquent l'acide carbonique n'a pas été produit. Quelques vers luisants, mis dans l'hydrogène sulfuré, ont cessé, après quelques secondes, de briller et de vivre; ils n'ont plus recouvré la lumière, quoiqu'ils aient été mis en contact avec l'oxygène et quoiqu'ils aient été chauffés.

En ayant écrasé les segments lumineux, j'ai vu une lumière très-faible jaillir de quelques-uns.

Je décrirai enfin l'expérience que j'ai faite en mettant les vers luisants et leurs segments lumineux seulement dans l'air raréfié : j'ai introduit dans un tube de verre ou tube à baromètre quelques vers luisants et quelques-uns des segments lumineux de quelques insectes, j'ai rempli de mercure ce tube et je l'ai renversé dans un petit puits du même liquide, en opérant comme pour faire un baromètre. Les vers et leurs segments se sont trouvés certainement ainsi dans un espace où l'air était raréfié. La lumière a cessé dans les vers et dans les segments presque dans le même temps, c'est-à-dire après deux ou trois minutes; elle a cessé, comme à l'ordinaire, en commençant par ne plus être intermittente. Dès que la phosphorescence eut cessé, j'introduisis l'air, et tout commença aussitôt à briller de nouveau : je vis bien distinctement encore dans ce cas tous les vers luisants reprendre leurs mouvements; ils avaient cessé de briller dans l'air raréfié, mais ils n'étaient pas morts. C'est ce qui arrive aussi dans le refroidissement.

Les faits exposés jusqu'ici conduisent nécessairement aux conclusions suivantes, dont les unes sont neuves en partie, les autres bien mieux déterminées que celles auxquelles on était parvenu.

1°. La phosphorescence d'un ver luisant peut cesser avant la mort de l'insecte.

2°. Il y a dans le ver luisant une substance qui répand, sans chaleur sensible, une lumière, laquelle, pour se mon-

trer avec ces propriétés, n'a pas besoin de l'intégrité de l'animal et de son état en vie.

3°. L'acide carbonique et l'hydrogène sont des milieux dans lesquels la matière phosphorescente du ver luisant cesse de briller après un espace de temps de trente ou quarante minutes si les gaz sont purs.

4°. Dans le gaz oxygène, la lumière de la matière phosphorescente est décidément plus vive que dans l'air atmosphérique, et elle se conserve brillante pour un espace de temps presque triple. Ceci a lieu, tant pour les segments lumineux séparés que pour les vers intacts.

5°. Cette matière phosphorescente, lorsqu'elle vient à briller dans l'oxygène ou dans l'air, consume une portion d'oxygène, laquelle est remplacée par le volume correspondant d'acide carbonique.

6°. Cette même substance, en contact avec l'oxygène, mais réduite à l'impossibilité de répandre de la lumière, n'absorbe pas même sensiblement l'oxygène, et elle ne développe point d'acide carbonique.

7°. L'oxygène, dans la proportion de 1 à 9 d'hydrogène ou d'acide carbonique, forme un milieu dans lequel la phosphorescence continue pour quelques heures : on peut donc conclure que c'est par l'altération arrivée dans la substance phosphorescente, que celle-ci cesse de briller après plusieurs jours, ayant été mise d'abord dans l'oxygène pur dont, par la suite, une portion a été remplacée par l'acide carbonique. J'ai analysé l'hydrogène dans lequel j'avais tenu pendant vingt-quatre heures plusieurs vers luisants; les insectes n'avaient brillé que peu de minutes. Il en arrive ainsi si le gaz est pur, si l'on opère sur le mercure, et si l'on a soin de remplir la cloche, en la renversant deux ou trois fois, pour ôter l'air qui adhère aux vers luisants. Dans ce gaz hydrogène j'ai trouvé que le volume avait augmenté d'une petite quantité : sur 8 centimètres cubes d'hydrogène, j'eus $0^{c.c.},2$ d'accroissement de

volume que la potasse a absorbé. C'est donc l'acide carbonique qui s'est produit des vers luisants, et cela a eu lieu ou parce qu'il y avait dans leurs trachées un reste d'oxygène qui s'est combiné avec le carbone et changé en acide carbonique, ou parce que les insectes contenaient cet acide déjà formé. Lorsque les segments lumineux seuls sont mis avec précaution dans l'hydrogène, ils ne continuent à briller que pour quelques secondes, et le gaz n'éprouve aucun changement.

8°. La chaleur, à certains degrés, augmente la lumière de la matière phosphorescente; le contraire a lieu pour le refroidissement.

9°. Lorsque la chaleur est trop forte, la substance phosphorescente est altérée, et la même chose a lieu pour cette substance laissée à l'air ou dans quelque gaz pour un certain temps, à condition, bien entendu, qu'elle soit séparée de l'animal.

10°. Cette matière phosphorescente ainsi altérée n'est plus capable de donner de la lumière ou de devenir lumineuse. Ces conclusions établissent évidemment la nature du phénomène. La production de la lumière dans cet insecte est entièrement liée à la combinaison de l'oxygène avec le carbone, qui est un des éléments de la matière phosphorescente.

Maintenant, il est important d'étudier comment la phosphorescence a lieu dans l'animal vivant, quelles circonstances la font varier, quelle est la structure de la substance phosphorescente et des parties qui l'environnent.

J'ai mis quelques vers luisants bien vivaces et bien lumineux dans une boîte de fer-blanc hermétiquement fermée, que j'ai ouverte de nouveau vingt-quatre heures après, c'est-à-dire environ deux heures après le coucher du soleil: les vers semblaient morts; toutefois, ils donnaient une faible lumière. En prenant ces insectes sur la main, et en les chauffant, je leur vis reprendre leurs mouvements, et

6.

la lumière devint plus vive. Après trente autres heures passées dans la même boîte, quelques-uns étaient morts, la lumière était éteinte dans plusieurs, et très-faible dans les autres. Cette expérience pouvait, en supposant que tout ce que j'ai rapporté ne fût vrai, amener aux idées de Beccaria, de Mayer, etc., qui pensent que la phosphorescence des vers luisants est due à l'insolation. Mais voici une autre expérience dont le résultat est clair et satisfaisant. J'ai mis dans une des divisions de cette même boîte à double fond, plusieurs vers luisants; dans l'autre j'ai mis aussi des insectes semblables avec de l'herbe fraîche et coupée en petits morceaux que j'avais cueillie dans les lieux mêmes où se trouvent ces animaux. Je les ai observés après vingt-quatre heures: les premiers avaient donné le résultat que j'ai cité; les autres étaient très-vivaces et très-brillants.

En ouvrant de jour cette boîte dans une chambre obscure, on voyait les insectes briller. Pour ne pas m'étendre par trop, il me suffira de dire que j'ai conservé pendant neuf jours ces vers luisants au milieu de l'herbe, et que je les ai vus vivre et briller. Le ver luisant se trouvant dans les conditions de température, d'humidité, etc., où il doit être naturellement, et continuant à se nourrir, la matière phosphorescente se conserve indépendamment de l'action solaire. La substance phosphorescente, préparée par l'animal, peut donc conserver sa lumière pour quelque temps, quoiqu'elle soit privée de la vie commune qu'elle a avec l'insecte; ce qui établit que la vie n'est pas une condition essentielle de la phosphorescence. Pendant la vie, la matière phosphorescente est incessamment conservée dans ses propriétés par le même procédé de nutrition qui opère également sur toutes les parties des corps vivants. Je n'ai pas manqué d'étudier quelle part pouvait avoir la fonction du système nerveux dans le phénomène de la phosphorescence. Je décrirai assez au long ces recherches. Lorsqu'on observe une *luciole* prise depuis peu, et qu'on la tient renversée sur une table,

on voit les derniers segments de l'abdomen colorés d'une teinte rougeâtre. Pendant le jour cette couleur n'est pas aussi distincte, et elle devient jaunâtre, de même que sur les *lucioles* récemment mortes. Durant la vie de l'animal, on voit de temps en temps, tantôt plus, tantôt moins souvent, ces mêmes segments devenir lumineux, et puis cesser de l'être. En observant bien, et sur plusieurs individus, on vient à découvrir que, quelquefois, ce n'est pas dans tous les points de ces segments que la lumière apparaît au même instant. Il suffit de toucher la *luciole* et de l'irriter légèrement sur quelqu'une des parties de son corps pour la voir briller un instant. Si l'on touche un point quelconque des segments, la lumière dure plus longtemps. En coupant la tête à une *luciole* dans cet état, on ne tarde pas à s'apercevoir que la lumière pâlit, et puis qu'elle cesse tout à fait; et c'est alors qu'on voit bien la couleur rouge de la membrane.

Dans cet état, on peut l'irriter même fortement dans le thorax sans qu'on parvienne à la voir brillante. Pour que cela ait lieu, il est nécessaire de toucher les segments lumineux, et alors on voit spécialement les points touchés briller et donner une lumière qui dure un certain temps. En faisant cette expérience tandis que la *luciole* se trouve sur le porte-objets, on voit encore mieux la production de la lumière. Il faut être dans l'obscurité et n'envoyer aucune lumière sur l'objet. On voit un mouvement d'oscillation très-rapide dans les parties de la matière phosphorescente, et dans le même temps que ces parties deviennent lumineuses. J'ai tenté plusieurs fois l'influence que l'opium et la noix vomique pouvaient exercer sur la phosphorescence des *lucioles*, et voici comment je m'y suis pris. J'ai préparé des solutions faites de $0^{gr},25$ d'extrait d'opium ou d'extrait alcoolique de noix vomique dans 60 grammes d'eau; puis j'ai mis la *luciole* dans une cloche de verre que j'ai remplie de ces solutions, et que j'ai renversée sur les mêmes liquides. Par ce moyen, il n'y a pas de contact d'air. Le résul-

tat d'un grand nombre d'observations me porte à conclure que dans la solution de noix vomique, les *lucioles* s'éteignent 8 à 10 minutes plus tôt que celles qui sont dans l'eau.

Au contraire, les *lucioles* qui sont dans l'opium conservent leur phosphorescence 8 ou 10 minutes de plus que celles qui sont dans l'eau. J'ajouterai que les *lucioles* qui cessent de briller dans l'eau, reprennent leur éclat dès qu'elles sont au contact de l'air, tandis que celles qui ont été dans l'opium ou dans la noix vomique cessent tout à fait et de briller et de vivre. Ainsi se trouve prouvée une action de ces substances, lesquelles, probablement, ne peuvent agir d'une manière directe, c'est-à-dire en altérant la matière phosphorescente. J'ai essayé de vernir avec de la térébenthine l'abdomen de plusieurs *lucioles :* j'ai vu que la lumière s'affaiblissait, que les étincellements étaient moins fréquents, mais qu'ils ne cessaient pourtant pas tout à fait de briller.

J'ai étudié la structure de l'organe lumineux à l'aide du microscope, et même avec un excellent microscope de Londres, que M. le docteur Deakin a bien voulu me prêter. En dépouillant le segment lumineux de ses deux membranes dorsale et ventrale, on voit une matière globuliforme, granulaire, jaunâtre, au milieu de laquelle apparaissent des groupes de globules rouges, un grand nombre de ramifications, et, de plus, une espèce de tubes qui ont l'apparence de la fibre musculaire, mais qu'en observant mieux, on voit vides. En regardant de nuit, la lumière jaillit de la matière granuleuse jaunâtre; en comprimant celle-ci entre deux verres, la lumière apparaît toujours sur l'extrémité du spécimen que l'on observe. La membrane ventrale, si on l'observe seule et après l'avoir lavée plusieurs fois dans l'eau pour emporter toute la substance phosphorescente, est transparente et couverte d'un grand nombre de poils. La membrane dorsale, moins transparente que l'autre, a aussi des poils, et elle a de plus, sur sa face

interne, un grand nombre de tubes ou trachées que l'on voit pénétrer dans la matière phosphorescente. J'ajouterai encore qu'il ne m'est jamais arrivé de séparer l'abdomen d'une *luciole* sans trouver, sous le pénultième anneau lumineux, une petite vésicule d'une belle couleur rouge, laquelle, lorsqu'on la regarde au microscope, est formée d'un groupe de petits globules rouges. Je n'ai trouvé dans aucun autre insecte cette petite vessie; je n'ai lu dans aucun livre d'anatomie comparée que l'on en parle. Ne connaissant pas cette matière, je me borne à en signaler la présence aux zootomistes.

Je parlerai enfin du peu qu'il m'a été possible de faire pour étudier la nature chimique de la matière phosphorescente. Cette matière, tirée d'un animal vivant, a une odeur *sui generis* qui se rapproche un peu de celle de la sueur des pieds: elle n'est ni acide ni alcaline; elle se dessèche aisément à l'air; elle semble se coaguler lorsqu'elle est en contact avec des acides déliés; elle ne se dissout d'une manière sensible ni dans l'alcool, ni dans l'éther, ni dans les solutions alcalines faibles; elle se dissout et s'altère dans les acides sulfurique et hydrochlorique concentrés et chauffés, sans prendre une teinte bleuâtre. Lorsqu'elle est chauffée dans un tube, elle donne les produits ordinaires, de l'ammoniaque, etc. Il n'y a dans cette matière aucune trace sensible de phosphore, et je m'en suis assuré en la brûlant plusieurs fois avec du nitre dans un creuset de platine, et en agissant sur le résidu de la combustion dissous avec les réactifs ordinaires qui décèlent les phosphates. D'après tout ce qui est contenu dans ce Mémoire, on ne pouvait croire à la présence du phosphore comme cause de la lumière dans ces insectes. En opérant sur un très-grand nombre d'insectes, on y trouverait peut-être cette faible trace de phosphore qui est ordinairement répandue dans toutes les substances organiques.

C'est un fait que l'acide carbonique se produit par le

contact de la seule matière phosphorescente séparée de l'animal avec l'oxygène ; c'est un fait que la lumière hors de ce gaz cesse, et que dans ce gaz il y a lumière et production d'acide carbonique. C'est pourquoi je pense que dans les segments lumineux de ces insectes enveloppés de membranes transparentes, le contact de l'air atmosphérique, ou plutôt de son oxygène avec une substance *sui generis* analogue à l'albumine, et par conséquent composée, en grande partie, de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, a lieu par le moyen des nombreuses trachées que l'on y voit répandues. Les nombreux globules sanguins que l'on voit répandus au milieu et mêlés à la matière granulaire lumineuse, prouvent que ces segments sont le centre d'un organe particulier de sécrétion, et je crois que l'existence d'une petite vessie rouge qui se trouve immédiatement au-dessus des segments lumineux, mérite l'attention des naturalistes. Les irritations sur l'animal, l'action de la chaleur, opèrent sur cette phosphorescence d'une manière générale, et qui appartient à tous les phénomènes de l'économie animale et plus encore en favorisant directement la combustion ; et c'est ainsi qu'il faut interpréter les effets de ces agents sur la seule substance phosphorescente séparée de l'animal. Ce ne serait pas la première fois que l'on verrait une substance organique qui brûle à l'air en absorbant de l'oxygène et en émettant de l'acide carbonique : c'est le cas du bois en putréfaction ; c'est celui du coton graissé, du charbon extrêmement divisé, et d'un grand nombre de combustions spontanées. Et si dans ces cas la chaleur qui devrait accompagner la combinaison chimique manque, il ne nous est pas difficile de nous rendre compte de son absence. La quantité de l'acide carbonique qui se développe en même temps des segments lumineux de chacun de ces insectes est si petite, que la chaleur qui en est développée ne peut pas s'y accumuler. La phosphorescence du bois, dont nous avons déjà parlé, et plusieurs autres faits d'émissions de lumière qu'ac-

compagnent des changements chimiques, et que je crois inutile de rappeler ici, prouvent évidemment que l'on peut avoir émission de lumière sans accroissement sensible de chaleur. Il faut que la chaleur soit accumulée, pour qu'elle puisse se montrer à nos instruments. Il est difficile de trouver la véritable raison qui a mû la Providence à accorder la phosphorescence à ces insectes et à d'autres encore. On a dit quelquefois que cette phosphorescence, qui est plus grande dans la femelle, avait pour but de favoriser la réunion des deux sexes. Je pense, avec M. Macaire, que cet argument de *cause finale* ne peut être soutenu, puisque la *luciole* est phophorescente même longtemps avant que la génération commence et qu'elle puisse commencer.

MÉMOIRE SUR LES PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DU SUCCIN PAR LE FEU;

PAR MM. PELLETIER ET PHILIPPE WALTER (1).

Les produits de la décomposition du succin par le feu ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes. L'un d'eux, l'acide succinique, a été surtout l'objet de nombreux travaux, et l'on peut dire que son histoire est à peu près au niveau de la science. La matière cireuse, ou plutôt la matière cristalline qu'on en retire, a été étudiée, par MM. Colin et Robiquet, aussi bien qu'il était possible pour l'époque où son examen a été entrepris par ces chimistes; mais on ne connaît nullement la nature des huiles pyrogénées du succin, et l'on ne sait à quels principes on

(1) Quoique ce Mémoire soit incomplet, comme il avait été préparé pour l'impression par M. Pelletier, nous croyons rendre hommage à sa mémoire en le publiant. (R.)

doit les rapporter. A la suite de notre travail sur les produits de la décomposition de la résine de pin à une haute température, l'examen des matières fournies par la distillation du succin trouvait naturellement place; nous l'avons tenté, et si nous sommes loin encore d'avoir tout éclairé, nous espérons toutefois que cette Notice ne sera pas sans quelque intérêt. Nous n'aurons pas de corps nouveaux à faire connaître; mais si nous parvenons à faire rentrer les produits de la distillation du succin dans des séries connues, notre travail n'aura pas été sans quelque utilité. La science a autant à gagner des travaux qui la simplifient que de ceux qui étendent son domaine.

Nous avons pris la question, pour ainsi dire, au point où MM. Robiquet et Colin l'avaient laissée en 1817; et si nous ne présentons pas, en tête de cette Notice, l'analyse de leurs observations, nous aurons soin d'en rappeler ou d'en citer le plus grand nombre.

Les phénomènes de la distillation du succin ont besoin d'être rappelés ici : ils ont été observés avec la plus grande exactitude par les chimistes (1) dont nous venons de citer les noms. Le *succin*, soumis à l'action du feu dans une cornue de verre, se ramollit, entre en fusion, se boursoufle considérablement et laisse dégager de l'acide succinique, de l'huile et des gaz combustibles. A mesure que l'acide se dégage, le boursouflement diminue et cesse bientôt. Si alors on examine le résidu refroidi, on trouve qu'il a une cassure nette, vitreuse et un aspect résineux; mais si, au contraire, on le chauffe brusquement, il ne tarde pas à bouillir vivement, sans se tuméfier et en produisant une si grande quantité d'huile, qu'elle coule en filet. Enfin, lorsque la matière paraît complétement charbonnée, qu'il ne se forme presque plus d'huile et qu'on augmente le feu au

(1) MM. Robiquet et Colin, *Annales de Chimie et de Physique*, tome IV, page 326.

point de ramollir la cornue, il se sublime une substance jaune, de la consistance de la cire.

La distillation du succin offre donc trois époques bien distinctes et caractérisées par la nature des produits que l'on obtient, savoir : la première, par l'acide succinique et par de l'huile qui, d'abord très-fluide et peu colorée, devient ensuite très-brune, aqueuse et comme onguentacée ; la seconde, par une plus grande quantité d'huile, dont la fluidité est assez grande, dont la couleur est jaunâtre et qui ne se produit qu'à une chaleur très-élevée ; la troisième, par la production d'une substance jaune, solide, entièrement différente des précédentes. Bien entendu d'ailleurs que dans tout le cours de l'opération il se dégage du gaz hydrogène carboné. (Thenard, t. V, p. 243.)

Voulant reprendre l'étude des produits de la distillation du succin, il semblerait rationnel, même en laissant de côté l'acide succinique, de nous occuper de ces produits dans l'ordre où ils se présentent quand on les fait naître ; mais nous nous sommes aperçus qu'en suivant cette marche, nous tomberions dans de grandes difficultés de rédaction : nous commencerons donc d'abord par l'examen des derniers produits. C'est d'ailleurs l'ordre du journal de nos expériences, et, en général, il est bon de présenter les expériences dans le rang où elles ont été faites, lorsque cela ne nuit en rien à la clarté de l'exposition, l'ordre historique présentant toujours quelque intérêt.

Examen de la matière cireuse du succin.

Cette substance, obtenue d'abord par M. Vogel, de Beyreuth, à l'état brut et souillée d'huile, n'a véritablement été étudiée que par MM. Robiquet et Colin. Voici d'abord la description qu'ils en donnent à l'état brut. « Après » qu'on a séparé autant que possible, par la pression et » par les lavages, l'huile dont elle pouvait être imprégnée,

» cette substance n'a ni odeur ni saveur quand elle est
» froide; elle adhère moins aux dents que ne le fait la cire
» jaune; l'alcool bouillant n'en dissout que de très-petites
» quantités....

» L'éther, ajoutent MM. Robiquet et Colin, est le véhi-
» cule qui nous a paru avoir le plus d'action sur cette sub-
» stance : il la dissout rapidement, même à froid, et l'éva-
» poration spontanée la reproduit sans altération. »

MM. Robiquet et Colin font ensuite connaître que les alcalis sont sans action sur cette matière; que l'acide nitrique la change en une matière résinoïde jaune-rougeâtre qui n'est pas toujours identique; d'où ils concluent qu'elle n'est pas un produit pur, et qu'elle paraît être unie en proportions variables à l'huile qui précède et accompagne sa formation. Voici comment ils procèdent à sa purification :

Ils en séparent déjà une partie de la matière huileuse en la faisant bouillir longtemps dans l'eau distillée. En effet, après une longue ébullition et après en avoir chassé l'eau interposée en la tenant quelques minutes en fusion, ils remarquent que sa surface devient lisse et chatoyante, que sa cassure est cristalline; on remarque dans son intérieur une foule de petites paillettes qui se croisent en toutes sortes de sens. Dans cet état, MM. Colin et Robiquet traitent la matière par l'éther. La dissolution n'est plus complète; toutes ces paillettes se séparent et forment au fond de la liqueur un dépôt d'un beau jaune; par évaporation spontanée de l'éther, MM. Robiquet et Colin obtiennent une *substance huileuse,* ou plutôt *résineuse,* solide, mais qui n'est plus cassante, et se ramollit dans les doigts. MM. Robiquet et Colin ont laissé cette matière pour ne s'occuper que de la substance jaune.

« Les paillettes, réunies sur un filtre et bien lavées avec
» de l'éther, sont d'une couleur jaune éclatant et bien
» pure; elles forment, par leur réunion, des plaques
» micacées qui ressemblent assez bien à de l'oxyde d'urane

» natif. Cette substance, ainsi débarrassée de toute matière
» huileuse, n'est attaquée ni par l'eau ni par l'alcool;
» l'éther la colore à peine; l'acide nitrique se comporte
» comme avec la matière brute. Si on l'expose à l'action
» d'une chaleur brusque, elle se volatilise en partie, une
» partie se décompose; il reste un peu de charbon si l'ex-
» périence est faite en vase clos. Enfin, jusqu'à présent
» nous n'avons reconnu aucune propriété bien saillante à
» cette matière. »

Depuis le travail de MM. Robiquet et Colin (l'acide succinique excepté), il n'a rien été fait de remarquable sur les produits de la distillation du succin. Cependant nous citerons un travail de M. Drapiez sur cet objet, travail relaté dans le *Traité de Chimie* de Berzelius, traduction française, 1832, t. VI, p. 713. Mais, nous sommes obligés de le déclarer, le travail de MM. Robiquet et Colin, qui n'est pas cité dans l'ouvrage de M. Berzelius, nous paraît bien supérieur à celui-ci, dans lequel, il est vrai, on trouve un assez grand nombre d'analyses élémentaires. Toutefois nous ne croyons pas que ces analyses puissent supporter l'épreuve d'une discussion sévère.

M. Laurent, dans un Mémoire sur quelques produits pyrogénés obtenus particulièrement du goudron des matières grasses employées pour le gaz d'éclairage, suppose, sans expérience à l'appui, que la matière jaune de MM. Robiquet et Colin est le chrysène, substance qu'il obtient principalement du goudron d'huile. Il fait remarquer toutefois, plus loin, que la matière cristalline du succin, d'après les caractères que lui assigne M. Drapiez et l'analyse de ce chimiste, ne peut être la même substance.

Passons maintenant à nos propres observations. Si l'on traite à froid, par l'éther, la matière cireuse obtenue par la distillation du succin, on a la matière micacée de MM. Robiquet et Colin; mais si l'on reprend cette matière par l'alcool absolu et bouillant, en ayant soin de ne pas mettre

assez d'alcool pour dissoudre toute la masse, on observe que la matière qui ne se dissout pas est d'un jaune beaucoup plus foncé, moins micacé et plus pulvérulente que la matière primitive; que celle qui cristallise par l'évaporation des premières portions d'éther ou par son refroidissement est d'un jaune moins intense que celui de la première; enfin, par l'évaporation presque complète de l'éther, on obtient une matière cristalline, moins foncée encore en couleur.

Si nous reprenons par l'alcool, et séparément, chacun de ces trois produits, ils se comportent encore de même: matière très-jaune qui ne se dissout pas, matière moins jaune qui cristallise la première, matière plus pâle encore qu'on retrouve dans les eaux-mères.

Enfin, après plus de vingt traitements, en ayant soin de réunir les matières analogues par la teinte et la solubilité, malgré tous nos soins perdus, nous vîmes disparaître une grande partie de nos matières. Au milieu de ces nombreuses manipulations, nous sommes parvenus à n'avoir que deux substances: l'une, en quantité très-faible, était pulvérulente, à peine cristalline, d'un beau jaune, insoluble dans l'alcool froid, à peine soluble dans l'alcool bouillant et l'éther; la seconde, blanche, en aiguilles fines et aplaties, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Cette dernière substance est véritablement la matière cristalline particulière qui constitue la cire pyrogénée du succin : elle est à la matière jaune insoluble dans l'alcool, dans le rapport de 90 à 10. Mais, avant de nous occuper de l'examen de ces deux substances, disons quelque chose de la matière résineuse gluante que MM. Robiquet et Colin ont trouvée dans les eaux-mères éthérées qui surnageaient leur matière cristalline.

Il serait fastidieux d'entrer dans les détails des traitements que nous leur avons fait subir. Qu'il nous suffise de dire que, par des traitements par l'éther et l'alcool à divers degrés, nous en avons retiré, 1° de l'huile; 2° de la matière

jaune; 3° de la matière cristalline blanche; 4° une matière brune bitumineuse très soluble dans l'alcool, matière ayant le caractère de la pyrétine non acide de Berzelius.

Maintenant revenons à la matière jaune et à la matière blanche cristalline.

Matière jaune du succin.

Cette matière, ainsi que nous l'avons dit, est jaune, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle est plutôt pulvérulente que cristalline; elle demande pour la fondre une température de 240 degrés. Alors elle se volatilise, mais non sans se décomposer en grande partie.

L'acide nitrique l'attaque à chaud et la convertit en une matière résineuse d'un jaune rouge. L'acide sulfurique à froid n'a pas d'action sensible sur cette matière; à chaud, il la dissout en se colorant en bleu foncé, tirant légèrement sur le vert.

Traitée par l'acide nitrique à chaud, elle se convertit en une matière rouge résinoïde.

Soumise à l'analyse élémentaire, elle a donné les résultats suivants :

0gr,116 de matière ont donné 0,396 d'acide carbonique et 0,061 d'eau; ce qui donne :

Carbone.......	94,4
Hydrogène.....	5,8
	100,2

Les résultats de cette analyse et les propriétés de cette substance nous la font regarder comme identique avec celle que M. Laurent a nommée *chrysène,* et que nous avons déjà mentionnée. Nous n'y avons trouvé qu'une légère différence. M. Laurent dit que le chrysène à froid est coloré par l'acide sulfurique en rouge brun, nuancé çà et là par des teintes violettes; qu'à chaud il prend une couleur verte fon-

cée très-belle. Notre matière, bien pure, n'est pas attaquée à froid par l'acide sulfurique, et à chaud la couleur est plutôt bleue que verte ; mais, si elle retient des traces d'huile, alors à froid elle prend des teintes rouges violettes, et à chaud elle est verdâtre. Le chrysène de M. Laurent devait peut-être à quelques traces d'huile les teintes d'abord rouges, puis verdâtres qu'il a présentées.

Pour nous, il reste certain que les deux matières sont identiques, et ce n'est pas sur des nuances si légères que nous établirons l'existence d'une matière nouvelle. Du reste, on trouvera peut-être un jour que cette matière jaune ne diffère de celle qui suit que par le mélange accidentel de quelque substance fortement colorée.

De la matière cristalline blanche.

Cette seconde matière, beaucoup plus abondante que la première dans la matière cireuse du succin, se présente avec les caractères suivants :

Elle est blanche, cristalline, insipide, inodore, à peine soluble dans l'alcool froid, très-peu soluble dans l'éther, mais plus que la précédente, soluble à la température de 160 degrés centigrades ; chauffée dans des vaisseaux fermés, elle demande, pour se volatiliser, une température supérieure à 300 degrés, et passe comme une cire : une petite quantité cependant se décompose en laissant un peu de charbon. Elle se dissout dans les huiles fixes et volatiles ; les alcalis n'ont pas d'action sur elle. A froid, les acides minéraux ne l'attaquent point ; à chaud, l'acide sulfurique la dissout, et prend une couleur bleue foncée sans teinte de vert ; bientôt elle se charbonne. Si, avant que ce dernier effet ait lieu, on étend la liqueur d'eau, elle se décolore ; elle se colore de nouveau par la concentration : l'acide nitrique à chaud l'attaque et la change en une matière jaune résinoïde.

Passant maintenant à l'analyse élémentaire de cette substance, nous aurons :

I.	Matière............	0,24
	Acide carbonique...	0,83
	Eau................	0,122

II. 0gr,22 de matière ont donné 0,758 d'acide carbonique, 0,116 d'eau;
III. 0gr,246 de matière ont donné 0,853 d'acide carbonique, 0,123 d'eau.

Ce qui donne pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Carbone	95,6	95,3	95,8
Hydrogène...	5,6	5,8	5,5
	101,2	101,1	101,3

D'après ces résultats, nous sommes autorisés à considérer la matière blanche cristalline du succin et l'idrialine de M. Dumas comme identiques. Ne seraient-elles qu'isomères? nous ne le pensons pas, car il nous paraît rationnel d'admettre l'identité entre deux corps qui, ayant la même composition, possèdent des propriétés semblables, et ne présentent à l'observation que des différences d'un ordre peu élevé et que l'on peut expliquer par la présence de quelques traces de matières étrangères. Comparons donc ces deux substances.

D'abord, même composition à peu près, même insolubilité dans les dissolvants: seulement, notre matière paraît être un peu plus soluble dans l'alcool et l'éther; mais on sait qu'une petite quantité de chrysène augmente de beaucoup l'insolubilité et l'infusibilité de la matière blanche. Or, M. Dumas n'a jamais eu à sa disposition que des quantités très-petites d'idrialine, et peut-être ne l'a-t-il pas poussée, par des cristallisations répétées, au dernier degré de pureté. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'il l'a toujours eu colorée en jaune; mais l'action de l'acide sulfurique et cette coloration en bleu nous paraît un caractère si tranchant, que nous n'hésitons pas à le regarder comme décisif dans la question, à défaut de preuve du contraire. Mais le chrysène, dira-t-on, vous a donné une couleur bleue; mais ces deux matières se forment ensemble, *sont isomères*, et le passage de l'une à l'autre tient peut-être à fort peu de chose. Est-il

étonnant que, sous l'influence d'un agent aussi puissant que l'acide sulfurique, ayant la même composition, elles donnent le même produit?

Nous ferons encore observer que l'idrialine a d'abord été obtenue par la distillation d'un lignite trouvé dans la mine de mercure d'Idria. On ne l'a trouvée dans aucun autre lignite ; il y a donc lieu de croire qu'elle est étrangère à l'espèce minérale dite lignite. Elle vient donc d'une substance étrangère contenue dans le lignite : or on sait que l'on a souvent rencontré du succin dans les lignites; celui d'Idria contenait peut-être cette matière, mais déjà modifiée par l'action de la chaleur terrestre. Quoi qu'il en soit, la matière blanche du succin, soit qu'on la regarde comme identique avec l'idrialine, soit que, contre notre opinion, on la considère comme seulement isomère de l'idrialine (et alors on pourrait la nommer *succistérène*), ne peut être confondue avec aucune autre matière pyrogénée, solide et cristalline. Elle diffère totalement, par ses propriétés et sa composition, de la naphtaline, du retistérène, de la paraffine : elle se rapprocherait davantage de la paranaphtaline; toutefois, en comparant ces deux substances, autant que le peu de paranaphtaline que nous avions à notre disposition nous le permettait, nous avons reconnu des différences dans l'action des agents : d'ailleurs, les analyses sont là, qui tranchent la question.

Resterait donc la matière que M. Laurent nomme *pyrène*, qu'il a retirée des goudrons des corps gras par des procédés assez semblables à ceux que nous avons employés pour obtenir la *succistérène*, et qui diffère peu de notre substance par ses propriétés; mais, selon M. Laurent, le pyrène se fond à 170 et 180 degrés; notre matière fond vers 160 à 162 degrés : par l'acide sulfurique à chaud elle noircit. M. Laurent ne cite pas de couleur bleue, il dit seulement qu'elle devient verte si elle retient du chrysène; enfin sa formule est

C^5	ou	C^{30}	93,88,
H^2		H^{12}	6,12,

d'où résulte l'isomérisme, non avec l'idrialine, mais avec le paranaphtalène.

Des huiles pyrogénées du succin.

L'étude des huiles pyrogénées est pleine de difficultés, présente un travail long et fastidieux, et se termine presque toujours par des résultats qui ne sont pas entièrement satisfaisants : telle est celle que nous avons entreprise sur les huiles pyrogénées de succin, encouragés par les résultats positifs qu'après beaucoup de peine nous avions obtenus par l'examen des huiles pyrogénées de la résine de pin ; mais on verra bientôt que nous n'agissions pas dans les mêmes circonstances.

La cause principale des difficultés qui se présentent dans l'étude des huiles pyrogénées consiste en ce que le produit huileux qu'on obtient par la décomposition d'une matière organique, est toujours formé de plusieurs huiles qui diffèrent souvent très-peu les unes des autres par leurs propriétés, qui sont souvent isomères entre elles, qui s'entraînent et se retiennent mutuellement, bien qu'ayant par elles-mêmes, et lorsqu'on parvient à les isoler, des degrés de volatilité différents. Joignez à cela que quelques-unes de ces huiles ne peuvent se volatiliser entièrement sans qu'une partie ne se décompose en formant de nouveaux produits. Une difficulté non moins grande dérive de la variabilité des produits qui se forment suivant les températures, variabilité qui, d'après nos recherches, dépasserait toute prévision. Nous sommes portés à établir dans les huiles pyrogènes une grande division qui en formerait deux classes : dans la première, nous plaçons les huiles pyrogénées qui se rapprochent des huiles volatiles contenues dans les végétaux ; les huiles comprises dans cette classe ont pour grand caractère d'être décomposables à froid par l'acide sulfurique, à la manière de

l'huile de térébenthine. La deuxième classe comprend les huiles pyrogénées qui sont inaltérables à froid par l'acide sulfurique concentré, comme le naphte (le plus pur) et le rétinaphtène, l'eupion.

En général, sont de la première classe les huiles pyrogénées qui proviennent de l'action d'une température encore peu élevée sur les matières organiques : ces huiles semblent encore tenir de la *nature organique,* et, comme les matières organisées ou les matières qui en dérivent presque immédiatement, elles sont faciles à être détruites ou altérées par les agents chimiques. Sont de la seconde classe les huiles pyrogénées qui se sont formées sous l'influence d'une haute température : plus cette température a été élevée, plus l'huile obtenue s'éloigne des précédentes; moins elle est attaquable par les agents puissants, plus elles tendent à se combiner avec eux, à la manière des matières anorganiques.

Si, par exemple, nous prenons de la résine de pin bien dépouillée d'essence de térébenthine, et que nous la soumettions à la distillation dans une cornue, à une température qui arrivera à peine au rouge obscur, elle sera décomposée, et donnera une huile pyrogénée, entièrement décomposable par l'acide sulfurique. La résine, au contraire, soumise à un feu violent, en la faisant tomber dans des cylindres chauffés au rouge blanc, donne des produits huileux, en grande partie formés d'hydrogènes carbonés oléiformes, inattaquables à froid par l'acide sulfurique.

Or, les deux huiles pyrogénées, obtenues pendant la distillation du succin, par le procédé ordinaire, sont produites sous l'influence d'une température peu élevée. L'opération se fait ou peut se faire dans une cornue de verre : la première passe toujours avant que la cornue rougisse, et la seconde à peine au rouge obscur. Aussi ces deux huiles sont-elles très-vivement attaquées à froid, et surtout la première, par l'acide sulfurique concentré : avec celle-ci surtout il

y a un vif dégagement de calorique; nous reviendrons sur cette action. Observons encore que ces deux huiles sont elles-mêmes formées chacune de plusieurs huiles; car lorsqu'on cherche à les rectifier, on ne peut, par la distillation, arriver à des produits bouillants à des degrés constants. Ainsi la première huile entre en ébullition à 110 degrés; mais son point d'ébullition a monté graduellement jusqu'à 260 degrés, et montait encore; la deuxième huile a commencé à bouillir à 140 degrés, et s'est élevée au-dessus de 300 degrés, et sur la fin a produit une matière onguentacée, dont on a retiré les produits signalés dans la matière cireuse. Rectifiant de nouveau ces huiles, nous avons toujours eu des produits à ébullition continuellement ascendante, sans jamais avoir de points fixes, sans pouvoir établir de coupes bien tranchées.

Abandonnant donc ce mode de purification, nous avons cherché si l'action des dissolvants chimiques nous réussirait mieux; nous avons également échoué, mais non sans faire quelques observations propres à jeter quelque jour sur leur composition. C'est ainsi que l'action toute négative de la potasse sur la deuxième huile, et très-peu sensible sur la première, nous a appris qu'elles n'étaient pas saponifiables, et qu'elles ne contenaient ni créosote, ni phényle.

Revenant à l'action de l'acide sulfurique concentré sur la première huile, nous remarquerons que l'huile ainsi traitée, et séparée de l'acide sulfurique bitumineux qui se dépose, est d'une belle couleur pensée, couleur qu'elle perd par la distillation, mais qu'elle reprend si on vient la retraiter par l'acide sulfurique. La deuxième huile, également traitée par l'acide sulfurique, prend une couleur rose, mais n'a pas la teinte violette : à chaque traitement, les teintes s'affaiblissent, et la teinte jaunâtre devient commune. Par la distillation, elles redeviennent blanches; enfin, après un assez grand nombre de traitements dans lesquels toujours disparaissaient une certaine quantité de

produits, et semblaient s'effacer les différences entre les deux huiles, on a obtenu des deux huiles un liquide oléagineux, très-blanc, très-fluide, ne se colorant plus par l'acide sulfurique, mais le colorant encore un peu lui-même.

La première huile de succin, traitée par l'acide chlorhydrique sec qu'on y faisait arriver à l'état gazeux, s'est sensiblement échauffée, et a pris une couleur bleue assez intense: en cet état, l'huile, exposée à l'air pour faciliter le dégagement de l'excès d'acide chlorhydrique, avait la couleur et l'odeur de l'huile de cajeput; lavée avec de l'eau, elle a perdu son acide chlorhydrique et sa couleur bleue: elle était alors légèrement ambrée, et son odeur était modifiée; il ne s'est formé aucune matière analogue au camphre artificiel, même par un long dégagement d'acide chlorhydrique dans l'huile première de succin.

La deuxième huile de succin, traitée par le gaz acide chlorhydrique, ne s'est pas colorée en bleu. En continuant le traitement, elle a pris une couleur ambrée et une odeur bitumineuse.

La première huile de succin, traitée par le chlore, s'est d'abord colorée en bleu sous l'influence d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui s'est formé: cette couleur s'est bientôt évanouie.

La deuxième huile, comme on devait s'y attendre, n'a pas donné de couleur bleue; en définitive, l'une et l'autre, sous l'influence du chlore, ont donné une matière oléagineuse, épaisse, transparente, jaunâtre, plus lourde que l'eau, moins inflammable que ne l'étaient ces huiles avant leur traitement: brûlés à l'aide d'une mèche de coton, la flamme rouge était bordée de vert; en brûlant, elles répandaient l'une et l'autre une vapeur qui rappelait celle du chlorure de rétinylène et du chlorure de rétinaphtène, moins piquante que la dernière, plus que la première; du reste, les deux produits, comparés entre eux, n'offraient pas de différence bien sensible.

Pour terminer ce Mémoire, nous donnons ici le tableau qui présente les résultats de l'analyse de ces huiles, bouillant à différents degrés.

Première huile.

I. Huile distillée sur l'acide phosphorique anhydre, bouillant entre 130 degrés et 175 degrés centigrades.

Matière employée.	$0^{gr},272$
Acide carbonique.	0 ,872
Eau.............	0 ,277

Composition en centièmes.

Carbone.....	88,7
Hydrogène...	11,3
	100,0

Densité de la vapeur, $4^o,3$.

Pression, $0^m,76$.

Température de l'air, 29 degrés.

Température réelle du bain, 235 degrés.

Capacité du ballon, 222 centimètres cubes.

Excès du poids du ballon, $0^{gr},414$.

L'analyse et la densité de la vapeur s'accordent avec la formule $C^{36} H^{28}$; on a en effet :

$$C^{36} = 88,6$$
$$H^{28} = 11,4$$

Densité calculée, $4^o,27$.

II. Huile distillée sur l'acide phosphorique anhydre, bouillant entre 175 et 255 degrés centigrades.

Matière employée.	$0^{gr},241$
Acide carbonique.	0 ,772
Eau.............	0 ,249

Composition en centièmes.

Carbone.....	88,62
Hydrogène...	11,46
	100,08

III. Huile bouillant entre 210 et 300 degrés centigrades.

Matière employée.	$0^{gr},208$
Acide carbonique.	0 ,676
Eau.............	0 ,195

Composition en centièmes.

Carbone.....	89,9
Hydrogène...	10,4
	400,3

IV. Huile bouillant entre 250 et 370 degrés centigrades.

Matière employée.	0gr,201
Acide carbonique.	0 ,652
Eau............	0 ,194

Composition en centièmes.

Carbone.....	89,7
Hydrogène...	10,7
	100,4

Deuxième huile.

I. Huile bouillant entre 130 et 180 degrés centigrades, distillée sur le potassium et l'acide phosphorique anhydre.

Matière employée.	0gr,198
Acide carbonique.	0 ,637
Eau............	0 ,200

Composition en centièmes.

Carbone.....	88,8
Hydrogène...	11,2
	100,0

II. Huile bouillant entre 250 et 270 degrés centigrades, distillée sur le potassium et l'acide phosphorique anhydre.

Matière employée.	0gr,254
Acide carbonique.	0 ,824
Eau	0 ,254

Composition en centièmes.

Carbone.....	89,7
Hydrogène...	11,1
	100,8

III. Huile bouillant entre 260 et 280 degrés centigrades, traitée par le potassium et l'acide phosphorique anhydre.

Matière employée.	0gr,258
Acide carbonique.	0 ,837
Eau.............	0 ,262

Composition en centièmes.

Carbone.....	89,7
Hydrogène...	11,2
	100,9

IV. Huile bouillant au-dessus de 400 degrés centigrades, distillée sur l'acide phosphorique anhydre.

Matière employée.	0gr,281
Acide carbonique.	0 ,919
Eau.............	0 ,256

Composition en centièmes.

Carbone....	90,49
Hydrogène...	10,10
	100,59

ANALYSE DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE;

PAR MM. J. FORDOS ET A. GÉLIS.

L'analyse des mélanges des composés oxygénés du soufre présente de grandes difficultés dans l'état actuel de la science. Le chimiste parvient encore à les reconnaître et à les doser lorsqu'ils sont unis deux à deux; mais les procédés connus sont tout à fait insuffisants lorsqu'ils sont réunis en plus grand nombre dans la même liqueur. Les travaux qui ont été faits dans ces derniers temps, en portant à six le nombre de ces composés, ont rendu les difficultés encore plus grandes; mais en même temps ils ont attiré l'attention sur quelques-unes des propriétés de ces corps qui ont la plus grande importance au point de vue de l'analyse.

Ainsi l'action différente que le chlore et l'iode exercent sur ces acides nous a permis de doser d'une manière rigoureuse des dissolutions qui contenaient jusqu'à cinq de ces composés. Bien que la plupart de ces différences d'action soient connues des chimistes, comme elles servent de base à la méthode analytique que nous allons décrire, nous croyons utile de les rappeler.

Le chlore et l'iode sont sans action sur les acides sulfurique et hyposulfurique; ils transforment, au contraire, rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique; l'eau est décomposée, et pour chaque équivalent d'acide sulfurique

formé, il y a 1 équivalent de chlore ou d'iode d'absorbé et 1 équiv. d'acide chlorhydrique ou iodhydrique de produit.

Le chlore et l'iode sont loin d'agir de la même manière sur les trois autres acides du soufre, et nous sommes obligés d'entrer ici dans quelques détails.

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans un hyposulfite dissous, les phénomènes sont différents, suivant l'état de concentration des liqueurs; dans une dissolution concentrée, la réaction est très-compliquée; indépendamment du soufre, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, il se produit un liquide jaune qui coule au fond du vase et possède tous les caractères du chlorure de soufre. Dans une liqueur étendue, ce dernier produit ne se forme pas; mais si diluée qu'elle soit, il se précipite toujours du soufre en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Le chlore, en se dissolvant dans une dissolution étendue du sel de M. Langlois ou d'un hyposulfate bisulfuré, transforme facilement tout le soufre en acide sulfurique, mais il faut que la quantité d'eau soit assez considérable, car une dissolution concentrée donnerait aussi du chlorure de soufre.

L'iode est sans action sur les hyposulfates mono et bisulfurés; la manière dont il se comporte avec les hyposulfites est, au contraire, remarquable. Nous avons fait voir que 1 équivalent de sel absorbe exactement un $\frac{1}{2}$ équivalent d'iode, sans qu'il se produise ni acide sulfureux, ni acide sulfurique, ni dépôt de soufre, et que le résultat de cette action est un iodure et un hyposulfate bisulfuré.

Ces faits établis, il est facile d'en faire l'application soit à l'analyse des mélanges, soit à celle des composés isolés.

Supposons un mélange très-compliqué, nous aurons dans la même liqueur un sulfate, un sulfite, un hyposulfite, un hyposulfate et un hyposulfate bisulfuré. Voilà comment on devra opérer.

On divisera la liqueur en quatre portions égales.

Première portion. — La première servira à doser l'acide

sulfurique ; pour cela, on le mêlera à une dissolution de chlorure de barium en excès, on recevra le précipité sur un filtre et on le lavera sur le filtre même (1), d'abord avec de l'eau distillée bouillante, puis ensuite avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique ; on n'aura plus qu'à le sécher, le recueillir et le peser.

Deuxième portion. — La seconde sera traitée par l'iode, mais auparavant il faudra la mêler à quelques grammes de carbonate de magnésie, car, sans cela, l'analyse serait impossible. En effet, la liqueur contient un sulfite ; en prenant de l'oxygène à l'eau, le sulfite deviendra sulfate, mais en même temps il se formera de l'acide iodhydrique ; si cet acide ne trouve pas, au moment où il prend naissance, une base pour le saturer, il réagira sur la portion intacte de sulfite ou sur l'hyposulfite que la liqueur contient également, et il y aura perte d'acide sulfureux et dépôt de soufre. Le carbonate de magnésie remédie à tous ces inconvénients ; il n'absorbe pas d'iode par lui-même, et les acides le décomposent plus promptement que les sulfites.

La liqueur ainsi additionnée sera donc traitée par l'iode ; lorsqu'elle sera saturée, on notera avec soin le poids de l'iode employé, puis on déterminera de nouveau par le chlorure de baryum la quantité d'acide sulfurique contenue dans la liqueur. Le poids du sulfate de baryte trouvé sera plus fort que dans la première expérience ; l'augmentation de poids servira à déterminer la quantité d'acide sulfureux et le poids d'iode qu'il aura fallu employer pour le transformer en acide sulfurique.

Lorsqu'on sera arrivé à ce point, il sera facile, sans avoir recours à d'autres expériences et par une simple soustrac-

---

(1) Si on acidulait la dissolution avant de la traiter par le chlorure de barym, on obtiendrait un poids trop fort de sulfate de baryte, l'excès de poids pourrait être même de plusieurs centièmes ; il provient probablement de l'oxydation partielle de l'acide sulfureux au moment où il se sépare de ses combinaisons.

tion, de se procurer tous les éléments nécessaires à la détermination de la quantité d'acide hyposulfureux : on retranchera du poids total de l'iode employé, celui qui aura transformé l'acide sulfureux en acide sulfurique; la différence aura été absorbée par l'acide hyposulfureux. Or, on sait que 2 équivalents de cet acide absorbent 1 équivalent d'iode.

Pour traiter la liqueur par l'iode, on se servira, comme dans le sulfhydromètre, d'une dissolution alcoolique titrée, ou bien on ajoutera peu à peu à la liqueur des petits fragments d'iode pris dans un flacon dont on aura préalablement déterminé le poids. La dissolution est rapide, et il est facile de saisir le point de saturation. Il faut s'arrêter aussitôt que la liqueur prend une teinte jaune : le changement de coloration est très-saillant, et il est tout à fait inutile d'ajouter à la liqueur de l'amidon ou tout autre corps étranger.

Troisième portion. — Cette partie de la liqueur servira au dosage de l'acide hyposulfurique bisulfuré, on la traitera par l'iode en prenant les mêmes précautions que pour la précédente, jusqu'à saturation, mais sans qu'il soit besoin de tenir compte du poids du réactif employé. L'iode formera, comme nous l'avons dit, un sulfate aux dépens du sulfite et un hyposulfate bisulfuré aux dépens de l'hyposulfite; cette quantité s'ajoutera à celle déjà contenue dans la liqueur. Cela fait, on ajoutera à la dissolution saline à analyser, environ cent parties d'eau et on le traitera par un courant de chlore; ce gaz sulfatisera tout le soufre de l'hyposulfate bisulfuré sans toucher à celui de l'hyposulfate ordinaire. Quand la saturation sera complète, on saturera la liqueur par le chlorure de baryum. Le poids de sulfate de baryte qu'on obtiendra, représentera le soufre du sulfate, du sulfite, de l'hyposulfite et de l'hyposulfate bisulfuré; comme les opérations faites avec la première et la seconde portion de la liqueur auront fourni un chiffre indiquant la quantité de soufre contenu dans les trois

premiers, la différence des deux poids servira à déterminer la quantité de soufre contenu dans le dernier, et par suite, son poids total.

Il est utile d'indiquer ici que les lavages du sulfate de baryte, obtenu dans le traitement qui précède, devront être faits à l'eau distillée bouillante et continués pendant longtemps, parce qu'il est mêlé à beaucoup d'iodate de baryte, formé par suite de l'action du chlore sur les iodures contenus dans la liqueur, et cet iodate est fort peu soluble dans l'eau. Si les lavages avaient été insuffisants, pendant la calcination du précipité, on aurait un dégagement de vapeurs violettes qui indiqueraient la présence de l'iodate, et il resterait de la baryte dans le résidu ; il serait alors facile de s'en débarrasser au moyen de l'acide chlorhydrique affaibli.

Quatrième portion. — Il ne restera plus à doser que l'acide hyposulfurique ; on conçoit qu'il suffira, pour connaître la quantité de ce dernier acide, de connaître le poids de la totalité du soufre ; car alors, après avoir rendu aux quatre autres acides ce qui leur appartiendra, la différence reviendra à l'acide hyposulfurique.

Mais le dosage de ce soufre total présente quelques difficultés ; la sulfatisation des composés inférieurs du soufre est assez facile à opérer lorsqu'on agit sur des produits bien desséchés ; mais il est, au contraire, presque impossible de ne pas perdre du soufre lorsqu'on traite des dissolutions. L'acide azotique même le plus concentré et l'eau régale laissent toujours échapper de l'acide sulfureux. On recommande alors le chlore, mais le réactif n'est pas plus sûr lorsqu'on le fait réagir sur la dissolution d'un hyposulfite ; dès le début de l'opération, il précipite du soufre tellement divisé, que souvent on ne peut le recueillir sur les filtres et qu'il est incapable de redissoudre. D'un autre côté, nous avons vu qu'il ne sulfatise pas l'acide hyposulfurique à la température ordinaire.

Lorsqu'on a à analyser des liqueurs qui ne peuvent être évaporées à siccité sans se décomposer et sans perdre des produits sulfurés gazeux, pour qu'il soit possible de les ramener à l'état sec sans perte de soufre, il faut ajouter aux liqueurs une petite quantité de soude caustique qui retient les gaz sulfurés et permet l'évaporation. Quant au résidu solide, il sert à doser le soufre total; il suffit de le traiter à la manière ordinaire par l'acide azotique fumant.

Nous avons supposé un mélange extrêmement complexe; mais heureusement on rencontre rarement un cas de cette nature. On conçoit qu'on devra modifier le mode opératoire suivant la dissolution à laquelle on aura affaire.

Si, au lieu d'un hyposulfate bisulfuré, la liqueur contenait l'acide de M. Langlois, on n'aurait rien à changer aux opérations.

NOUVEAU COMMUTATEUR VOLTAIQUE (*voyez* Pl. II);

Par M. DUJARDIN.

L'instrument que nous allons décrire sert aux mêmes usages que le commutateur à bascule d'Ampère. Nous pensons qu'il est utile de le faire connaître, parce qu'il est plus simple et surtout plus commode que l'instrument d'Ampère. Il fonctionne sans mercure.

Sur un parallélipipède rectangle en bois AB, *Pl. II,* sont fixées cinq lames de cuivre bien décapé CD, EF, GH, IK, LM. Les lames CD et GH communiquent entre elles par le fil de cuivre VX, qui est soudé à ces deux lames.

K et M représentent deux trous percés dans les lames IK et LM. Les bouts des fils polaires d'une pile en activité entrent dans ces trous, où ils sont fixés au moyen de chevilles de bois ou de métal. E et G représentent deux autres trous percés dans les lames EF et GH. Les bouts du fil d'un galvanomètre pénètrent dans ces trous, où ils sont retenus par des chevilles.

NO, PQ sont deux lames de cuivre appliquées par leur extrémité O et Q sur les lames IK et LM. Aux points O et Q deux pitons traversent les lames superposées. Les lames NO et PQ peuvent tourner autour de ces pitons comme points de centre.

RS est une petite traverse en bois sur la face inférieure de laquelle sont fixées, au moyen d'une vis non serrée à fond, les lames

NO et PQ. Cette traverse sert à maintenir le parallélisme entre les lames NO et PQ.

TU est un ressort en fil de fer ou de laiton qui presse sur la traverse RS. Ce ressort sert à appliquer exactement les lames de cuivre les unes sur les autres.

Entre les trois lames de cuivre CD, EF, GH, sont clouées deux lames en bois de sapin de la même épaisseur que les lames de cuivre, et servant à favoriser le glissement des lames NO et PQ de droite à gauche, et *vice versâ*.

Aux points A′ et B′ sont implantées deux chevilles en bois, qui arrêtent les lames NO et PQ dans leurs mouvements de va et vient.

Jeu de l'instrument.

Lorsque les lames NO et PQ sont dans la position indiquée par la figure, le courant de la pile ne peut pas passer, parce qu'il n'y a pas continuité de contact métallique. Mais si l'on pousse la traverse RS vers la droite jusqu'à ce que la lame PQ soit arrêtée par la cheville B′, alors les lames NO et PQ étant appliquées sur les lames EF et GH, le courant de la pile passe et parcourt le fil du galvanomètre dans la direction EYZG. Si l'on pousse la traverse RS vers la gauche, jusqu'à ce que la lame NO soit arrêtée par la cheville A′, le courant parcourt d'abord le fil de cuivre VX, puis le fil du galvanomètre dans la direction GZYE. Ainsi, selon que l'on pousse la traverse à droite ou à gauche, le courant dans le fil du galvanomètre a lieu dans un sens ou dans le sens contraire.

Nous ne terminerons pas sans recommander aux personnes qui se serviront du nouveau commutateur d'avoir la précaution de décaper de temps à autre, 1° les surfaces de toutes les lames de cuivre; 2° les bouts des fils de la pile et du galvanomètre; 3° le bord des trous EGKM, afin que tous les contacts soient aussi parfaits que possible.

DESCRIPTION D'UNE NOUVELLE MACHINE ÉLECTRIQUE A PLATEAU (*voyez* Pl. II);

PAR M. DUJARDIN.

Il existe déjà deux machines électriques à plateau : l'une qu'on appelle *machine électrique ordinaire*, et qui a été construite pour la première fois par Ramsden, habile artiste anglais; l'autre, qu'on appelle *machine de Van-Marum*, parce qu'on la doit au physicien hollandais Van-Marum.

La première de ces machines à plateau, parfaite sous beaucoup de rapports, offre cependant le grand inconvénient de ne pouvoir

donner que l'un des deux fluides, le positif. On a bien proposé des moyens pour isoler les coussins de cette machine, de manière à permettre de recueillir leur fluide négatif; mais ces moyens, bons en théorie, ne sont pas de nature à pouvoir être mis facilement en pratique.

La seconde machine à plateau, celle de Van-Marum, donne à volonté l'un ou l'autre des deux fluides, et, sous ce rapport, elle semble préférable à la machine ordinaire; mais cette machine laisse aussi quelque chose à désirer. Elle peut bien donner *l'un ou l'autre* des deux fluides, mais elle ne peut pas donner simultanément *l'un et l'autre*, ce qui est cependant aujourd'hui assez souvent utile, pour comparer les effets de l'électricité due au frottement avec ceux de l'électricité voltaïque. D'ailleurs, la construction de la machine de Van-Marum offre tant de difficultés, qu'en définitive on lui préfère encore généralement la machine à un seul fluide de Ramsden, quoiqu'à vrai dire ce ne soit que la moitié d'une machine électrique complète.

On voit, d'après ce qui précède, que la machine électrique à plateau n'est probablement pas encore arrivée à son dernier degré de perfection. J'ai fait quelques tentatives dans le but de la compléter. C'est leur résultat, sanctionné par l'expérience, que je vais consigner dans les lignes suivantes :

La nouvelle machine électrique à plateau met simultanément en évidence les deux fluides sur deux conducteurs différents.

La *fig.* 1, *Pl. II*, représente le conducteur positif.

La *fig.* 2 représente le conducteur négatif.

Pour avoir une idée de l'ensemble de la machine, il faut, par la pensée, réunir les *fig.* 1 et 2.

Le conducteur positif, *fig.* 1, se compose :

1°. D'un socle en bois ABC, fixé sur la table qui porte la machine au moyen de trois vis;

2°. D'un bâton de verre E, recouvert de plusieurs couches d'un vernis épais, fait avec de la résine laque dissoute dans l'alcool; ce pied de verre, qui est plus court que ceux des machines électriques ordinaires, est fixé dans le socle ABC au moyen de la vis à bois D, qui sert de vis de pression;

3°. D'un cylindre en laiton F, terminé supérieurement par une calotte hémisphérique, et inférieurement par une calotte plate; au centre de cette calotte plate se trouve adapté un tube, qui est caché dans l'intérieur du cylindre F : le bout supérieur du bâton de verre E est fixé dans ce tube au moyen d'un mastic résineux, composé de résine commune, 4 parties, en poids, poix blanche, 2 parties, cire jaune, 1 partie, et poudre impalpable de tuile ou de brique dure, quantité suffisante pour donner au mastic, lorsqu'il est chaud, une consistance un peu pâteuse;

4°. Enfin, d'un tube en laiton GH, terminé à chacune de ses

extrémités par une mâchoire garnie de pointes. Le tube GH est soudé au cylindre F.

IK, *fig.* 1, plateau de verre;

LM, axe du plateau;

MN, manivelle;

OPQ, bout de canon de fusil, à l'une des extrémités duquel est brasée une rondelle en fer PQ, qui sert à le fixer, au moyen de trois vis à bois, sur le montant RS;

T, vis dont le bout pénètre, à la profondeur de 2 millimètres environ, dans le canon de fusil. Cette vis est reçue dans une gorge pratiquée sur l'axe LM, et sert à empêcher les mouvements de va et vient de cet axe.

Le conducteur négatif, *fig.* 2, se compose de deux conducteurs semblables ABCDEF, A'B'C'D'E'F', réunis à leur partie supérieure par le cintre en laiton GH.

Chacun des conducteurs négatifs se compose, 1° d'un socle en bois; 2° d'un pied de verre gomme-laqué; 3° d'un cylindre en laiton, terminé en haut par une calotte hémisphérique, et en bas par une calotte plate à son centre.

Le cintre GH n'est pas soudé, comme on serait tenté de le croire, au sommet des conducteurs F et F'; il leur est tout simplement superposé. Il est maintenu vertical par le moyen de deux petits bouts de tube, qui sont cachés dans son intérieur, et qui sont soudés sur les sommets de F et F'.

IK, I'K', *fig.* 2, frottoirs;

LM, L'M', ressorts qui pressent les frottoirs;

NO, plateau de verre.

Les frottoirs IK, I'K' diffèrent des coussins des autres machines à plateau, tant par la manière dont ils sont confectionnés que par celle dont ils sont maintenus en place. Ils sont composés, 1° d'une planchette mince, bien dressée, ayant la forme de la *fig.* 3; 2° de trois ou quatre morceaux de flanelle neuve superposés, ayant même forme et mêmes dimensions que la planchette; 3° d'une enveloppe en basane fine et souple, emboutie et collée sur le champ de la planchette.

La *fig.* 4 représente une paire de frottoirs assujettis et vus de dessus.

AB, CD, frottoirs;

EF, plateau de verre;

GH, IK, ressorts qui pressent les frottoirs.

Les ressorts GH, IK sont faits avec du fort ressort de pendule. Leur bout H, K est détrempé et plié à angle droit; l'autre bout G, I est blanchi sur la meule, puis soudé à l'étain sur la lame de laiton GLMI. Ces ressorts, comme on le voit, ne pressent les frottoirs que par leur extrémité H, K. Cette extrémité du ressort est

reçue dans une rainure étroite et peu profonde, pratiquée au centre de la planchette du frottoir (*voyez* la figure 3).

Les frottoirs de la nouvelle machine ont l'avantage de pouvoir suivre tous les mouvements du plateau de verre, qui ne tourne pas toujours exactement dans le même plan, et d'exercer une pression uniforme, ce qu'on est loin d'obtenir avec les coussins ordinaires, dont la pression est extrêmement variable.

Il semblerait, *à priori*, que le fluide négatif devrait s'échapper dans l'air par les angles et les bords de la pièce métallique KIMLGH, *fig.* 4. Cependant il n'en est rien; et voici comment on peut expliquer la chose. L'expérience a démontré, depuis longtemps, que, sur un système de conducteurs isolés, communiquant les uns avec les autres, l'électricité prend une tension beaucoup plus grande sur les conducteurs extrêmes que sur les conducteurs intermédiaires. Or, dans le cas des conducteurs de la *fig.* 2, le fluide négatif prend une très-grande tension sur les conducteurs extrêmes F et F′, tandis que sur les conducteurs intermédiaires LM, L′M′ sa tension est si faible, qu'il ne peut pas vaincre en ces points la pression de l'air atmosphérique.

N, *fig.* 4, vis qui sert à fixer la pince des frottoirs sur le conducteur F ou F′, *fig.* 2.

Je ne dois pas omettre de placer ici une petite remarque que j'ai faite dans le cours de mes recherches, c'est qu'on peut enduire d'or musif les frottoirs ou coussins d'une machine électrique sans les déplacer. Il suffit pour cela de réduire l'or musif en poudre très-fine, et d'en saupoudrer, au moyen d'un poudroir quelconque, les parties du plateau de verre qui vont passer sous les frottoirs. L'or musif, transporté par le mouvement de rotation du plateau sous les frottoirs, excite leur action électro-motrice aussi fortement que s'il y était directement appliqué de la manière ordinaire.

Je ne terminerai pas sans entrer encore dans quelques détails qui me paraissent assez importants. D'abord, il convient de tenir les frottoirs un peu courts, parce que le fluide négatif a une grande tendance à jaillir de leur extrémité sur l'axe du plateau. Pour neutraliser autant que possible cette tendance, il faut en outre, 1° recouvrir de résine laque toute la partie centrale du plateau PQ, *fig.* 2. On fait cette opération de la manière suivante : on colle du papier sur les deux faces du plateau de verre; on laisse sécher. On dénude la partie centrale de chaque face, et on nettoie parfaitement; alors on y applique successivement trois ou quatre couches de vernis à la résine laque, qu'on fait sécher devant un feu vif. Pour obtenir un beau résultat, il faut avoir la précaution, lorsqu'une couche de vernis est sèche, de laisser refroidir le plateau avant d'y appliquer une autre couche. 2° Il faut recouvrir l'écrou UV, *fig.* 1, le contre-écrou XY et une partie du bout de l'axe LM,

d'une couche épaisse de 4 à 5 millimètres d'un mélange de cire jaune, 4 parties, et poix noire, 1 partie.

Lorsqu'on ne veut obtenir que l'un des deux fluides, le positif par exemple, mais au plus haut degré de tension possible, il faut, comme on le dit dans les traités de physique à l'occasion de la machine de Nairne, mettre le conducteur négatif en communication avec le sol, et réciproquement. Le moyen le plus commode pour faire communiquer avec le sol l'un ou l'autre conducteur, consiste à fixer par l'un de ses bouts, vers le milieu de la hauteur du montant RS, *fig.* 1, une chaîne, dont l'autre bout porte un crochet, qu'on pose sur le conducteur positif au point I, *fig.* 1, ou sur le conducteur négatif au point L ou L', *fig.* 2.

SUR LES PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DU TABAC, ET SUR LES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE SA FUMÉE;

PAR M. W.-C. ZEISE,

Professeur de Chimie à l'Université de Copenhague.

(Traduction d'un Mémoire lu à l'Académie royale des Sciences de Danemark, le 4 février 1843.)

Le tabac mérite plus que d'autres végétaux, d'être étudié chimiquement, à cause de la grande consommation qu'on en fait; quoiqu'il existe déjà des recherches sur les parties constituantes des feuilles de tabac en général (par M. Vauquelin, et plus tard par MM. Porfelt et Reimann), et particulièrement sur la base qu'elles contiennent, la nicotine, il reste encore beaucoup à faire sur ce sujet.

M. Unverdorben a bien fait des recherches sur les produits de la distillation sèche du tabac (*Annales de Poggendorff*, t. VIII, p. 399), mais elles laissent encore beaucoup à désirer.

En employant l'aspirateur de M. Brunner dans diverses expériences, il me vint à l'esprit d'en faire usage comme *fumeur de tabac*. Par ce moyen j'étais à même de recueillir la fumée, et d'en faire l'étude chimique. Je l'ai exécuté facilement en faisant communiquer cet instrument avec une tête de pipe en porcelaine contenant du tabac, au moyen de tubes en verre dans lesquels se trouvaient des réactifs convenables. L'aspirateur étant mis en mouvement et le tabac allumé, les tubes conduisaient la fumée soit dans une dissolution de potasse, soit dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, soit enfin dans un large tube rempli de verre grossièrement pilé et constamment entouré de glace. De cette

manière seulement, on peut condenser la plus grande partie de la fumée sans la faire absorber par un liquide. Il reste dans le tube condensateur une grande quantité d'un résidu brunâtre et de consistance de goudron.

Malgré la facilité avec laquelle on obtient par ce procédé les produits que donne la fumée de tabac, on se procure encore plus aisément ceux de la distillation sèche, et comme ils doivent être à peu près de la même nature que la fumée, puisqu'en brûlant dans une pipe une partie du tabac, l'autre est soumise à la destruction ordinaire par la chaleur, j'ai principalement employé dans mes recherches les produits de la distillation.

J'ai opéré sur plusieurs livres à la fois dans un flacon de fer pareil à ceux que l'on emploie pour le transport du mercure. Le tuyau en verre qui était adapté au récipient était constamment refroidi par un courant d'eau froide; ce tube communiquait encore avec un autre plus large, rempli de verre concassé et toujours maintenu à une basse température. Le flacon fut graduellement chauffé jusqu'au rouge cerise.

Outre les gaz ordinaires, on obtient encore une liqueur aqueuse mêlée d'une matière brunâtre de consistance de goudron. Celle-ci, séparée du liquide par la filtration, et ensuite soumise à une distillation avec de l'eau, donne une assez grande quantité d'une huile jaune plus légère que l'eau, d'une odeur forte et particulière. L'eau distillée avec cette huile contient du carbonate d'ammoniaque et un autre sel ammoniacal dont l'acide est inconnu.

Si l'on continue la distillation du résidu après y avoir ajouté de l'acide sulfurique dilué, on obtient une huile d'un brun foncé également plus légère que l'eau, mais d'une odeur bien différente de l'huile jaune, et l'eau qui l'accompagne est très-acide.

Le résidu que l'on obtient est une masse noire, résineuse, qui réduite en poudre et traitée par de l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée et que sa réaction ne soit plus acide, fournit, en la traitant par l'alcool, un nouveau résidu qui y est insoluble, et qui est encore coloré en brun; la dissolution alcoolique laisse par l'évaporation une masse qui conserve toujours un état de mollesse: c'est probablement une espèce de résine et une huile très-peu volatile.

Le résidu, épuisé par l'alcool et séché, se dissout en grande partie dans l'acétone : on obtient alors une dissolution brunâtre, mais, par l'évaporation d'une partie du dissolvant, il se sépare un corps gris-brunâtre, qui, redissous plusieurs fois dans l'acétone, ou mieux encore dans l'éther bouillant, devient presque incolore et gras au toucher.

Si l'on fait dissoudre de suite le résidu épuisé par l'alcool dans de l'acétone bouillant, on obtient le même corps en assez grande quantité. Celui-ci, bien purifié, a toutes les propriétés de la pa-

raffine. Le reste de la dissolution brune est un mélange de plusieurs résines. Cette masse noire, insoluble dans l'acétone, bien desséchée par la chaleur, est attaquée fortement par l'acide nitrique concentré. En effet, quelque temps après y avoir ajouté de l'acide, il se manifeste dans tout le mélange une combustion aussi vive que si elle avait lieu dans le gaz oxygène pur.

Cette matière contient du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène, mais dans des proportions très-diverses, ce qui donne lieu de croire qu'elle renferme plusieurs substances différentes. L'oxyde puce de plomb et l'acide chromique n'agissent pas sur elle de la même manière. Il serait possible que l'action violente que produit l'acide nitrique fût due à une trace d'acétone que la chaleur n'en pourrait pas séparer. La combustion terminée, on a une masse visqueuse d'un brun jaunâtre.

La liqueur aqueuse obtenue par la distillation sèche du tabac, séparée par la filtration du goudron, donne, par une nouvelle distillation, une petite quantité d'huile de la même espèce que celle retirée du goudron; si l'on continue à distiller cette liqueur, après y avoir ajouté de l'acide sulfurique dilué, il passe dans le récipient un liquide acide qui est riche en acide butyrique. L'odeur caractéristique de ce dernier était déguisée par celle de l'huile; aussi ce ne fut qu'en étudiant attentivement cette liqueur que j'eus des preuves bien certaines de sa présence. En effet, après avoir neutralisé ce liquide par de la potasse caustique et l'avoir évaporé à siccité, on obtient une masse saline qui, traitée par l'alcool, donne une dissolution qui laisse par l'évaporation un résidu, et celui-ci, traité par l'acide phosphorique, dégage de l'acide butyrique assez pur.

Une autre partie du liquide acide, neutralisée par de la baryte, donne un sel doué de toutes les propriétés du butyrate de baryte, et particulièrement le mouvement de rotation quand on le met sur l'eau.

La liqueur alcaline qui passe dans le récipient avec l'huile lorsqu'on distille le goudron avec de l'eau, ainsi que le liquide acide obtenu par la distillation du même corps avec l'acide sulfurique, sont très-chargés d'acide butyrique; la première liqueur le présente en combinaison avec l'ammoniaque, mêlée de carbonate d'ammoniaque. Il y existe aussi probablement un peu d'acétate ammoniacal.

Si je ne me trompe, nous avons ici le premier exemple d'une production d'acide butyrique par la distillation sèche d'un corps organique : mais il est probable qu'on le rencontrera aussi parmi les produits de la destruction de plusieurs corps par la chaleur. Je dois ajouter que la quantité d'acide que l'on obtient par la destruction du tabac est assez considérable.

En examinant les butyrates obtenus ainsi que je l'ai indiqué,

j'ai observé quelques réactions générales de ces sels que je n'ai pas trouvées ailleurs. Les butyrates extraits du tabac, ainsi que ceux préparés par le beurre à la manière ordinaire, donnent, lorsque les dissolutions ne sont pas trop étendues, un précipité vert avec le deutochlorure de cuivre, et un précipité blanc avec l'acétate basique de plomb, le nitrate de protoxyde de mercure et le nitrate d'argent. Le précipité d'argent produit par un butyrate préparé au moyen du tabac, passe quelquefois au noir par l'ébullition de la liqueur, ce qui tient peut-être à des traces d'huile.

Les corps huileux produits par la distillation sèche des corps organiques n'ont été en grande partie examinés que très-légèrement. Rarement on en a déterminé la composition : M. Unverdorben n'a pas même cherché à purifier l'huile empyreumatique du tabac, et c'est peut-être pourquoi cette huile n'a pas attiré l'attention qu'elle semble mériter.

Pour avoir ce produit obtenu par la distillation du goudron à la manière ci-dessus indiquée, aussi pur que possible, je l'ai traité plusieurs fois par de l'eau, et, après l'avoir laissé sur du chlorure de calcium, je l'ai distillé plusieurs fois. Le résidu de ces distillations est toujours un corps brun dont la quantité est beaucoup plus petite après la seconde. Dans les expériences qui suivent, j'ai toujours employé la première moitié du liquide qui passe par la seconde distillation. Cette huile est d'abord presque incolore; mais, au bout de quelques jours, elle prend une couleur jaune, probablement par l'intervention de l'air; au bout de plusieurs mois, je l'ai trouvée brune. Son poids spécifique est 0,87 et son point d'ébullition est à peu près + 195 degrés. Elle s'enflamme assez facilement, et brûle avec une flamme très-fuligineuse. L'eau n'en dissout que très-peu; l'alcool et l'éther en sont les véritables dissolvants. Elle n'agit pas sur les réactifs colorés; elle dissout l'iode et absorbe le gaz chlorhydrique sec, en donnant un liquide épais d'un rouge brun, qui disparaît lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque. L'analyse élémentaire de cette huile la représente comme un corps assez pur, ce qui n'arrive pas toujours, ces sortes de matières étant le plus souvent des mélanges de corps difficiles à séparer.

Sachant que cette huile ne s'évapore que difficilement et incomplétement, afin de la brûler, je l'ai mélangée avec de l'oxyde de cuivre et du chromate de plomb, et j'ai introduit le mélange dans un tube. On peut exécuter cette opération exactement en pesant, avant et après, un petit flacon contenant l'huile et l'entonnoir à l'aide duquel on introduit le liquide dans le tube. L'expérience, du reste, a été faite à la manière ordinaire.

$0^{gr},594$ d'huile ont donné $1^{gr},552$ d'acide carbonique et $0^{gr},6425$ d'eau; ce qui fait pour 100 d'huile, 71,255 parties de carbone, 12,012 parties d'hydrogène, et par conséquent 16,733 parties

d'oxygène. Dans une autre expérience, $0^{gr},396$ d'huile ont donné des résultats concordants. Calculant les rapports d'atomes de ces éléments, on trouve qu'ils approchent de 11 atomes de carbone, 22 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'oxygène. Si l'on admet cette composition, on a :

$$11\,C = 825{,}000,$$
$$22\,H = 137{,}256,$$
$$2\,O = 200{,}000\,;$$

ce qui donne pour 100 parties de l'huile :

$$C = 71{,}000,$$
$$H = 11{,}791,$$
$$O = 17{,}209,$$

nombres qui s'accordent assez bien avec ceux de l'expérience : nous avons donc ici le rapport fréquent du carbone et de l'hydrogène 1 : 2, mais multiplié, à ce qu'il paraît, par 11. Je dois pourtant remarquer que j'ai aussi trouvé dans cette huile de l'azote, mais seulement des traces insignifiantes.

A la température ordinaire, le sodium n'agit pas sur l'huile de tabac, et le potassium n'agit que lentement ; mais à une température élevée, l'action de ces deux métaux est assez vive : l'huile est transformée en une masse brune, visqueuse, qui donne par la distillation une huile incolore d'une odeur aromatique et un résidu charbonneux.

L'action de l'hydrate de potasse sur cette huile est assez remarquable : en effet, lorsqu'on la chauffe dans un matras à long col muni d'un tube condensateur, pendant cinq ou six heures, avec de l'hydrate de potasse humecté d'eau, et qu'enfin on procède à la distillation, il passe une huile jaune, plus légère que l'eau, d'une odeur particulière. Le point d'ébullition de cette huile est 220 degrés. Le potassium n'agit pas sur elle, même à une température élevée. Le résidu alcalin, traité ensuite par de l'eau, donne une dissolution riche en butyrate de potasse. Quoique ce fait ne prouve pas que l'huile empyreumatique du tabac soit une combinaison de l'acide butyrique, il indique pourtant un certain rapport de cette huile avec l'acide butyrique. En substituant l'hydrate de baryte à la potasse, on obtient beaucoup moins d'acide butyrique, et une dissolution alcoolique de potasse n'en produit pas du tout, de sorte que l'eau paraît participer à cette production.

L'action de l'hydrate de potasse aqueux est accompagnée d'un dégagement assez faible de gaz ammoniac. Une expérience sur la composition de l'huile produite par ce procédé a donné, pour 100 parties, 79,896 de carbone, 10,015 d'hydrogène, et par conséquent 10,089 d'oxygène ; ce qui correspond à peu près à 21 atomes de carbone, 32 atomes d'hydrogène et 2 atomes d'oxygène. Mais, bien que cette huile eût été traitée trois

fois par la potasse, on peut pourtant avoir du doute sur sa pureté, de sorte que ces résultats analytiques ne sont pas de grande valeur.

L'huile brune et fétide qui passe avec la dissolution de l'acide butyrique dans la distillation du goudron avec l'acide sulfurique, rougit le papier de tournesol, même après avoir plusieurs fois été traitée par l'eau ; mais je n'en ai pu retirer de l'acide butyrique en la traitant par la potasse.

Quant aux produits obtenus du tabac fumé par le procédé exposé plus haut, je ne m'arrêterai qu'aux suivants : celui qui a été condensé par l'acide sulfurique dilué, celui absorbé par la dissolution alcaline, et celui recueilli dans le tube rempli de verre concassé. Dans la liqueur acide il se dépose un corps volumineux de couleur jaunâtre, qui, rassemblé sur un filtre et lavé, devient en peu de temps d'un rouge-brun. Séché, il est friable, sans odeur ; l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus et les dissolutions alcalines ne peuvent le dissoudre ; chauffé jusqu'à un certain point, il se carbonise. Cette même matière se trouve dans le produit aqueux obtenu par la distillation sèche du tabac. Elle est ici précipitée par l'addition de l'acide sulfurique; probablement forme-t-elle, avant d'avoir été altérée par l'air, une combinaison soluble avec l'ammoniaque : je n'en ai eu que de très-petites quantités, de sorte que je n'ai pu l'examiner attentivement.

L'acide sulfurique employé à l'absorption de la fumée de tabac a en outre retenu de l'huile, de la résine, et une grande quantité d'ammoniaque.

La dissolution de potasse employée, outre l'huile qu'elle contient, renferme encore de la résine, de l'acide carbonique, un peu d'acide acétique, et encore de l'acide butyrique en grande quantité ; je m'en suis convaincu par le procédé suivant. La liqueur alcaline, exactement neutralisée par de l'acide sulfurique, a été évaporée jusqu'aux deux tiers de son volume primitif, et séparée du goudron qui s'y était déposé, puis évaporée à siccité ; le résidu a été épuisé par l'alcool, et la dissolution alcoolique évaporée à sec. Le sel obtenu ainsi s'est comporté avec l'acide phosphorique, le deutochlorure de cuivre, l'acétate basique de plomb, le nitrate de protoxyde de mercure et le nitrate d'argent, comme le butyrate de potasse. J'avais préféré pour l'absorption de la fumée la potasse à l'eau de baryte, parce que dans celle-ci le tube est souvent obstrué par le carbonate de baryte formé. Il est donc démontré que le butyrate d'ammoniaque est une partie principale de la fumée du tabac, bien qu'à certains égards l'huile empyreumatique soit la partie la plus active.

On se procure facilement cette partie huileuse de la fumée en conduisant celle-ci directement dans le tube rempli de verre concassé et entouré de glace ; on porte le verre chargé de goudron

dans un flacon à large ouverture, on y verse de l'éther, on agite convenablement le mélange, et après avoir distillé l'éther de la dissolution filtrée, on continue la distillation du résidu avec de l'eau. Par le procédé indiqué plus haut, l'on peut ainsi extraire la paraffine de ce goudron.

Les parties constituantes de la fumée de tabac sont donc principalement, comme celles des produits de la distillation sèche, une huile empyreumatique particulière, de l'acide butyrique, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de la paraffine et des composés résineux. Il est remarquable que la créosote n'ait pas été trouvée dans la fumée du tabac, et c'est peut-être à l'absence de ce corps qu'est due la propriété qu'a la fumée de tabac de n'être pas irritante, comme celle de bois et de plusieurs autres corps organiques.

Pour la production de la fumée, j'ai principalement employé le tabac qui porte dans le commerce le nom de Porto-Rico, et pour les produits de distillation sèche en partie, celui appelé Bischof n° 2.

Il est bien reconnu que quelques sortes de tabac sont préférées par des fumeurs, mais il serait sans doute inutile de chercher à déterminer les différences chimiques qui peuvent avoir lieu à cet égard, vu qu'une grande différence dans l'odeur ou dans la saveur tient très-souvent à des quantités d'une matière trop petite pour être appréciée par les réactifs. Mais une analyse du tabac dans la vue de trouver le corps qui donne naissance à l'acide butyrique aurait sans doute de l'intérêt; peut-être aurai-je bientôt l'occasion d'entreprendre des recherches sur ce sujet.

SUR LE PRODUIT DE L'ACTION DU CHLORE SUR LE SULFOCYANHYDRATE D'AMMONIUM;

PAR M. ZEISE,

Professeur de Chimie à l'Université de Copenhague (1).

Dans un travail que j'ai publié, il y a longtemps, sur l'action réciproque du sulfure de carbone et de l'ammoniaque dissoute dans l'alcool, j'ai dit que l'un des produits principaux de cette réaction était le sulfocyanhydrate d'ammonium, qui donne avec les sels de deutoxyde de fer additionnés d'acide chlorhydrique, un précipité incolore et cristallin; mais je n'ai étudié alors ni la composition de ce corps, ni l'ensemble de ses propriétés (2). D'autres

(1) Traduction d'un Mémoire lu à l'Académie royale des Sciences de Danemark, le 9 juin 1843.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXVI, page 66. Dans ce Mé-

expériences m'ayant ramené, l'été dernier, sur ce produit, j'en fis en passant mention à l'assemblée des naturalistes de Scandinavie à Stockholm en 1842. Maintenant j'ai achevé mes recherches sur ce corps que j'appelle, par des raisons qui seront bientôt expliquées, le *sulfocyanogène bihydrosulfuré*.

Ce corps se forme non-seulement comme nous l'avons indiqué plus haut, mais aussi en mêlant une dissolution de chlore à une dissolution aqueuse de sulfocyanhydrate d'ammonium; sa production étant de cette manière à la fois plus facile et plus sûre que par le sel de fer et un acide, ce moyen m'a servi à préparer le sulfocyanogène bisulfuré sur lequel j'ai fait les recherches qui m'ont conduit aux résultats suivants.

On dissout à cet effet le sel pur, et particulièrement exempt de sulfocarbonate d'ammoniaque, dans 5 ou 6 parties d'eau; on y ajoute immédiatement par petites portions la dissolution de chlore, en agitant bien le mélange jusqu'à ce qu'on observe la production d'une grande quantité d'un corps blanc floconneux et cristallin se réunissant facilement au fond du vase. Ce corps, rassemblé sur un filtre, doit y être lavé promptement avec de l'eau froide jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus colorée par une dissolution de deutochlorure de fer et ne réagisse que faiblement sur le papier bleu de tournesol. La dessiccation du précipité peut alors se faire à l'air; j'ai préféré l'opérer dans le vide avec de l'acide sulfurique.

Il est très-difficile de se procurer ce corps à l'état de pureté. Pour approcher autant que possible de cet état, on doit principalement éviter d'ajouter le chlore en trop grande quantité, et il faut constamment agiter la liqueur, car sans cela le produit serait souillé de soufre. Il est bon, à cet égard, de ne précipiter d'abord qu'environ la moitié de ce qu'une quantité donnée du sel peut fournir. Si l'on a poussé la précipitation au point que la liqueur ne s'éclaircisse pas promptement, le produit sera toujours impur. En employant plus de 6 parties d'eau pour la dissolution du sel, on perdrait du produit qui n'est pas entièrement insoluble dans l'eau; on ne doit pas laver le précipité plus qu'il soit nécessaire, car le contact prolongé de l'eau peut l'altérer un peu.

Le sulfocyanogène bihydrosulfuré récemment préparé est tout à fait incolore, nacré, sans odeur: une couleur jaune indique des impuretés; avec le temps il dégage de l'hydrogène sulfuré. Puisque les autres propriétés de ce corps tiennent à ses parties constituantes et à sa constitution chimique, je décrirai d'abord l'analyse que j'en ai faite.

Bien séché à l'air, il ne perd presque rien en restant vingt-quatre

---

moire, la combinaison que M. Zeise appelle aujourd'hui *sulfocyanhydrate d'ammonium* est décrite sous le nom d'*hydrosulfocyanate d'ammoniaque hydrosulfuré*. (R.)

heures dans le vide avec de l'acide sulfurique, parce qu'il ne contient pas d'eau; dans tous les essais analytiques je l'ai laissé pendant ce temps dans le vide avant de le peser. Au reste, j'ai fait les expériences sur des échantillons provenant de différentes préparations.

Pour la détermination du carbone et de l'hydrogène, la combustion a été exécutée à la manière ordinaire, au moyen d'un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb.

0gr,428 de sulfocyanogène bihydrosulfuré ont donné 0gr,195 d'acide carbonique et 0,086 d'eau, ce qui fait pour 100,

Carbone.....	12,425 (*),
Hydrogène...	2,2314.

0gr,3654 du produit en question ont fourni 0gr,164 d'acide carbonique et 0gr,0665 d'eau, c'est-à-dire pour 100,

Carbone.....	12,241,
Hydrogène...	2,021.

0gr,330 de matière ont donné 0gr,148 d'acide carbonique et 0gr,067 d'eau, ou, pour 100 parties,

Carbone.....	12,2309,
Hydrogène...	2,2546.

La moyenne est donc pour le carbone 12,299 pour 100, et pour l'hydrogène 2,169 pour 100.

Le soufre a été dosé par la combustion au moyen d'un mélange de carbonate de soude, de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre dans un tube, comme pour la détermination de l'hydrogène et du carbone : ce n'est que par ce procédé que l'on peut éviter toute perte, car, par l'emploi des creusets, on en éprouve de très-considérables. Si l'on substitue à l'oxyde de cuivre du chlorure de sodium, on s'expose à des engorgements dans le tube. Il faut qu'il n'existe pas la moindre trace de soufre dans les substances employées, car la grande proportion qu'on en prend donnerait lieu à des erreurs considérables. J'ai pris du carbonate de soude préparé par de l'acétate de soude purifié au moyen de l'acétate de baryte, et l'oxyde de cuivre dont j'ai fait usage a été préalablement calciné avec une grande quantité de carbonate de soude, et la masse traitée plusieurs fois par de l'eau bouillante; sa combustion achevée, la masse a été soigneusement extraite par de l'eau bouillante, puis la liqueur filtrée, le tube rincé avec de l'acide chlorhydrique, le tout saturé par le même acide et ensuite précipité par du chlorure de barium.

0gr,3137 de sulfocyanogène bihydrosulfuré ont donné, par ce procédé, 1gr,63 de sulfate de baryte, ce qui fait pour 100 parties de matière 463,7 de sulfate de baryte, ou

Soufre.....	71,688.

(*) Le poids atomique du carbone étant supposé = 75.

0gr,616 de matière ont donné 3,155 de sulfate de baryte, et par conséquent pour 100,

Soufre..... 70,66

0gr,3736 de matière ont fourni 1gr,969 de sulfate de baryte, ou, pour 100, 527,03 de sulfate, c'est-à-dire

Soufre..... 72,68.

En traitant ce corps par l'eau régale, on éprouve une perte considérable par le dégagement d'une matière sulfureuse, qu'on peut reconnaître même à l'odeur; la quantité de soufre obtenue par ce procédé est 58,69 pour 100.

La somme des nombres obtenue ainsi pour le carbone, l'hydrogène et le soufre, avec 100 parties de sulfocyanogène bihydrosulfuré, étant 86,148, on a pour le reste, c'est-à-dire pour l'azote seul, ou l'azote et l'oxygène réunis, 13,852.

L'azote a été déterminé par le procédé recommandé dans ces derniers temps, c'est-à-dire par la conversion de ce corps, au moyen d'un mélange de chaux et de soude, en ammoniaque absorbée par de l'acide chlorhydrique et ensuite précipitée comme du chlorure double de platine et d'ammonium.

De 0gr,3895 de matière j'ai obtenu 0,925 de chlorure double, ou pour 100 parties, 231,25, c'est-à-dire, en supposant le poids atomique de l'azote = 87,9,

Azote...... 14,546.

0gr,278 de matière ont donné 0gr,581 de chlorure double, ce qui fait, pour 100 de matière, 209 parties et pour l'azote 13,177.

La moyenne pour l'azote est donc 13,632; on peut donc ainsi conclure que la matière ne contient pas d'oxygène.

En divisant les nombres de l'expérience, c'est-à-dire 12,299 pour le carbone, 2,169 pour l'hydrogène, 71,68 pour le soufre et 13,632 pour l'azote, par les poids atomiques respectifs, on a des rapports qui approchent bien de 1 atome de carbone, 2 atomes d'hydrogène, 2 atomes de soufre et 1 atome d'azote. En adoptant ces proportions, on aura, pour 100 parties de sulfocyanogène bihydrosulfuré,

C = 12,988,
S = 69,670,
A = 15,220,
H = 2,161.

En comparant ces nombres avec ceux de l'expérience, on ne trouvera pas la différence assez grande pour qu'elle puisse être attribuée à d'autres choses qu'à des impuretés inévitables dans cette sorte de matière, qui n'est pas susceptible d'être purifiée.

En représentant les proportions ci-dessus par

$C^2 S^4 N^2 H^4$,

on est conduit à considérer le corps en question, soit comme un amide de sulfure de carbone $= C^2S^4 + N^2H^4$, soit comme une combinaison de 1 atome de sulfocyanogène et de 2 atomes d'hydrogène sulfuré $= C^2N^2S^2 + 2H^2S$.

Dans le but de chercher quelle est celle de ces deux formules qu'il est préférable d'adopter, on a soumis ce corps à l'action de l'oxyde de plomb et à une dissolution alcoolique de potasse. L'oxyde de plomb broyé avec de l'eau n'agit sur la matière que lorsqu'on fait chauffer le mélange; mais en la faisant bouillir il se produit en abondance du sulfure de plomb, et la dissolution filtrée dépose par le refroidissement des cristaux jaunâtres qui se comportent en tout comme le sulfocyanure de plomb.

Une dissolution alcoolique de potasse dissout une grande partie du corps en donnant lieu à un liquide neutre. Lorsqu'on employait ce corps en excès, la dissolution avait une réaction acide, et pouvait être troublée par l'eau; avec de l'éther on avait un précipité salin qui se présentait, par ses propriétés et par sa composition, comme du sulfocyanure de potassium (1) : ce qui n'était pas dissous par la liqueur alcaline était du sulfure de potassium mêlé avec une petite quantité du corps employé non décomposé et une substance qui se comportait comme du soufre. D'après ces phénomènes, on peut en conclure la formule

$$C^2N^2S^2 + 2H^2S.$$

Le sulfocyanogène bihydrosulfuré ne se dissout qu'en très-petite quantité dans l'eau. Broyé avec de l'eau froide, il n'est pas coloré par l'addition d'une dissolution de deutochlorure de fer; mais fait-on chauffer le mélange, il se colore bientôt en rouge de sang très-foncé. Dans un essai où le corps a été soumis à la distillation avec 20 à 30 parties d'eau, jusqu'à ce qu'il n'en restât plus qu'à peu près 15 parties, il passait une liqueur acide contenant très-peu d'hydrogène sulfuré, mais une grande quantité de sulfure de carbone. Le résidu était en partie solide. La partie liquide contenait beaucoup d'acide hydrosulfocyanique; chauffée avec de la potasse, elle donnait peu d'ammoniaque : la partie solide du résidu ressemblait à du soufre.

L'alcool pur dissout le sulfocyanogène bihydrosulfuré sans altération; car en mélangeant une dissolution alcoolique de ce corps avec de l'eau, on a une liqueur trouble qui n'est pas colorée en rouge par le deutochlorure de fer; mais si l'on a fait bouillir la dissolution, elle donne, par le refroidissement, du soufre cristallisé et une liqueur qui devient rouge par l'addition du chlorure.

---

(1) Il donnait 89,42 pour 100 de sulfate de potasse; le calcul en exige 89,28.

L'éther dissout le sulfocyanogène bihydrosulfuré en plus grande quantité que l'alcool ; et, en faisant évaporer la dissolution, on obtient le corps cristallisé sous forme d'écailles assez volumineuses ; mais une partie est toujours altérée, même par l'évaporation spontanée : la dissolution rougit le tournesol ; l'acétone se comporte à peu près comme l'éther.

Chauffé avec une dissolution aqueuse de potasse, le sulfocyanogène bihydrosulfuré donne peu d'ammoniaque et une dissolution brunâtre réagissant comme un mélange de sulfure et de sulfocyanure de potassium. Les acides sulfurique et chlorhydrique n'agissent pas sensiblement sur ce corps. Chauffé dans un appareil distillatoire à l'aide d'un bain d'huile, la destruction de ce composé commence à la température de 125 degrés : il distille alors du sulfure de carbone accompagné d'un peu d'hydrogène sulfuré, la température du bain étant de 180 degrés ; le résidu est en partie jaune et en partie brun. Si l'on expose ensuite la cornue à feu nu, il se forme un sublimé de sulfure et de carbosulfure d'ammonium mêlé de soufre ; il se dégage beaucoup d'ammoniaque, même après l'incandescence de la cornue : il reste une petite quantité d'une masse qui est noire. Je n'ai pu apercevoir un dégagement d'azote dans cette décomposition. Exposé à la flamme d'une lampe, le sulfocyanogène bihydrosulfuré brûle en donnant de l'acide sulfureux et un résidu noir qui ne disparaît que très-difficilement.

Quant à la formation du sulfocyanogène bihydrosulfuré par l'action du chlore sur le sulfocyanhydrate d'ammonium, il faut observer qu'elle est accompagnée de la production d'une grande quantité de sulfocyanure et de chlorure d'ammonium ; de sorte qu'on peut expliquer cette action en admettant que 2 atomes de sulfocyanhydrate d'ammonium

$$C^{4}N^{6}S^{6}H^{20},$$

donnent, avec 2 atomes de chlore,

$$N^{2}H^{8}Cl^{2}, N^{2}H^{8}C^{2}N^{2}S^{2}, C^{2}N^{2}S^{2}H^{4}S^{2}.$$

La liqueur de laquelle s'est précipité le sulfocyanogène bihydrosulfuré rougit le tournesol ; mais cela tient probablement à du sulfocyanogène bihydrosulfuré restant dissous dans cette liqueur en plus grande quantité que dans l'eau pure.

Quand le corps se forme par l'action d'un sel de peroxyde de fer avec un acide libre, la différence est qu'il se produit un sel d'oxyde d'ammonium par l'oxygène de 1 atome de l'oxyde du sel employé.

Avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique assez concentré, la dissolution du sulfocyanhydrate d'ammonium donne (comme je l'ai déjà montré dans le travail cité plus haut) un corps huileux qui est

$$C^{2}N^{2}S^{2}H^{2} \dotplus H^{2}S,$$

c'est-à-dire l'acide hydrosulfocyanique hydrosulfuré. La différence entre ce composé et celui qui fait le sujet de ces recherches consiste donc, pour les parties constituantes, en ce que le premier contient 1 atome de soufre de moins que le dernier; et, pour la constitution, en ce que le terme qui, dans l'un, est l'hydrosulfocyanogène, n'est, dans l'autre, que du sulfocyanogène.

Le sulfocyanogène bihydrosulfuré diffère au reste non-seulement par ses propriétés, mais encore par sa composition, de toutes les autres combinaisons de soufre, de carbone, d'hydrogène et d'azote, jusqu'ici parvenues à ma connaissance.

En effet, les corps auxquels on peut en quelque sorte comparer le sulfocyanogène bihydrosulfuré, sont :

1°. Le composé trouvé par M. Wöhler, et étudié plus tard par M. Volckel (1), qui se forme par une transmutation de l'acide hydrosulfocyanique libre. La composition élémentaire de cette matière, à laquelle on a donné le nom d'*acide hyposulfocyanhydrique,* est

$$C^2 N^2 H^2 S^3,$$

en sorte qu'elle contient 1 atome de soufre de plus que l'acide sulfocyanhydrique. Elle a peut-être la constitution $C^2 N^2 S^2 H^2 S$ (du sulfocyanogène monohydrosulfuré). Ce corps existe sous forme de poudre jaune cristalline; il diffère du sulfocyanogène bihydrosulfuré par plusieurs propriétés.

2°. La matière rouge qui se produit, d'après M. Wöhler, lorsqu'on fait passer simultanément du cyanogène et de l'hydrogène sulfuré dans l'alcool : sa composition est, d'après M. Volckel,

$$C^2 N^2 + 2 H^2 S.$$

3°. Le cyanogène hydrosulfuré jaune, trouvé par M. Gay-Lussac en faisant arriver dans le même vase 2 volumes de gaz cyanogène et 3 volumes d'hydrogène sulfuré, et qui se forme aussi, d'après M. Volckel, lorsqu'on fait passer ces gaz dans l'alcool de manière à avoir constamment un excès de cyanogène, a la composition suivante :

$$C^4 N^4 H^6 S^3.$$

La matière jaune trouvée par M. Liebig, en décomposant le sulfocyanure de potassium par le chlore, et qu'il prenait pour du sulfocyanogène pur, n'appartient pas à ce groupe de corps, puisque, d'après M. Parnell et M. Volckel, elle renferme de l'oxygène.

---

(1) *Annales de Chimie et de Pharmacie,* Wöhler et Liebig, B. 43, p. 87.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	763,86	+24,0		763,82	+26,8		763,63	+27,6		764,33	+23,2		+28,7	+19,0	Beau..................	N. E.
2	765,53	+23,3		765,29	+25,2		764,39	+26,3		764,77	+21,7		+27,1	+17,0	Beau..................	E.
3	765,13	+22,5		764,50	+24,8		763,29	+26,2		763,38	+20,8		+27,2	+16,0	Beau..................	N. E.
4	762,98	+19,0		763,04	+21,5		763,03	+20,9		764,40	+15,8		+22,0	+16,5	Couvert...............	N.
5	766,08	+15,8		765,71	+17,8		764,88	+19,3		765,71	+15,5		+20,0	+11,2	Nuageux...............	N. fort.
6	765,17	+15,5		764,34	+19,2		763,18	+21,2		763,15	+16,2		+21,9	+11,0	Beau..................	N. N. E.
7	763,97	+20,5		763,61	+23,7		763,10	+23,1		763,06	+18,6		+25,0	+12,2	Nuageux...............	E. N. E.
8	763,03	+19,7		762,36	+23,0		761,11	+24,2		760,84	+19,4		+25,0	+15,0	Serein................	E.
9	760,40	+19,9		759,95	+24,5		759,28	+26,8		759,28	+20,7		+27,9	+13,2	Beau..................	E.
10	758,92	+20,7		758,46	+23,8		757,47	+22,5		758,11	+18,2		+26,5	+18,8	Couvert...............	S. S. E.
11	757,78	+20,3		757,44	+23,0		757,55	+17,2		758,37	+15,4		+23,7	+14,8	Couvert...............	S.
12	759,35	+17,0		758,48	+22,9		757,93	+25,6		759,52	+20,2		+26,5	+13,8	Beau..................	N. E.
13	757,40	+19,6		756,01	+20,3		755,22	+21,0		754,19	+17,6		+22,0	+14,2	Serein................	N. E.
14	753,20	+20,5		753,33	+22,5		751,63	+22,4		751,67	+19,7		+23,0	+17,2	Couvert...............	S. E.
15	754,53	+18,6		754,32	+22,0		754,23	+22,5		755,35	+13,5		+23,2	+15,1	Beau..................	S. E.
16	757,01	+19,2		757,16	+22,9		757,08	+24,3		759,49	+19,4		+26,0	+15,2	Beau..................	S. E.
17	761,58	+20,3		761,17	+23,6		760,75	+24,5		761,30	+19,6		+26,5	+15,3	Beau..................	S. E.
18	760,42	+21,2		759,92	+25,8		759,86	+24,8		759,85	+20,0		+27,3	+16,2	Beau..................	S.
19	760,41	+20,6		760,11	+24,1		759,24	+24,6		759,61	+17,8		+26,0	+17,2	Beau..................	S. S. E.
20	759,20	+18,4		758,56	+22,1		757,70	+22,7		758,33	+15,6		+24,0	+12,0	Beau..................	O.
21	760,33	+15,9		760,35	+21,4		759,97	+22,1		761,42	+17,3		+23,5	+11,5	Beau..................	S. E.
22	764,97	+16,0		765,02	+20,2		764,79	+20,3		766,36	+15,4		+21,5	+13,1	Nuageux...............	N. E.
23	767,99	+14,8		767,25	+17,3		766,22	+19,6		767,18	+14,9		+20,6	+11,2	Serein................	N. E.
24	767,47	+15,4		767,19	+16,1		766,30	+16,5		765,20	+15,3		+17,7	+12,2	Couvert...............	N. E.
25	762,83	+16,1		762,04	+16,6		760,44	+17,2		760,02	+14,6		+18,5	+14,3	Couvert...............	N.
26	759,34	+11,2		758,53	+12,9		757,13	+14,0		756,84	+ 9,7		+14,7	+ 9,5	Couvert...............	N. N. O.
27	752,32	+ 8,9		751,11	+13,2		749,74	+12,1		748,53	+ 7,1		+14,8	+ 6,6	Très-nuageux..........	N. N. O.
28	749,03	+ 8,6		749,36	+12,4		749,74	+11,6		752,35	+ 8,8		+13,7	+ 5,3	Nuageux...............	N. O.
29	755,59	+ 9,4		756,36	+12,0		756,93	+10,2		759,01	+ 7,5		+13,3	+ 6,0	Très-nuageux..........	N. O.
30	757,85	+10,7		756,63	+11,8		754,67	+12,2		757,53	+15,2		+15,8	+ 5,0	Pluie.................	S. O.
1	763,51	+20,1		763,11	+23,0		762,34	+23,8		762,70	+19,0		+25,1	+15,0	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	758,09	+19,6		757,65	+22,9		757,05	+23,0		757,77	+18,4		+24,8	+15,1	... Moy. du 11 au 20	Cour. 2,612
3	759,87	+12,7		759,38	+15,4		758,59	+15,6		759,44	+12,6		+17,4	+ 9,5	... Moy. du 21 au 30	Terr. 2.156
	760,49	+17,5		760,05	+20,5		759,33	+20,8		759,97	+16,8		+22,5	+13,2	... Moyenne du mois....... + 17,8	

ÉTUDE CHIMIQUE DES BASES ORGANIQUES DE L'HUILE DE HOUILLE;

PAR M. LE Dr AUGUSTE-WILHELM HOFMANN.

De tous les liquides huileux fournis par la décomposition des substances organiques sous l'influence de la chaleur, ce sont les huiles provenant de la distillation du bois et de la houille, qui ont été examinées avec le plus de soin. Cependant ces recherches ne nous les ont point fait connaître complétement, et nous n'en possédons que peu d'analyses élémentaires relativement au grand nombre de combinaisons produites par leur distillation sèche. Lorsqu'on ne connaît pas la composition d'une combinaison, tous les nombreux rapports qu'elle peut avoir avec d'autres groupes de corps restent cachés, elle perd une grande partie de son intérêt scientifique. Il y avait donc là encore un large champ ouvert à l'observation.

Runge publia, il y a environ dix ans (1), des recherches fort intéressantes sur l'huile de goudron de houille. Il n'y découvrit pas moins de six corps différents, qu'il désigna par les noms qui suivent, tirés de leurs propriétés les plus saillantes, et de la manière dont ils se forment : kyanol, leukol, pynol, acide carbolique, acide rosolique et acide brunolique. Les trois premiers possèdent des propriétés alcalines, tandis que les trois autres sont acides, ou, du moins, électro-négatifs.

Les plus intéressants de ces corps sont : l'acide carbolique, le kyanol et le leukol; aussi ont-ils été, surtout les deux premiers, étudiés par Runge avec beaucoup plus de soin que les autres. On ne connaissait cependant la com-

(1) *Poggend. Annal.*, Bd. XXXI, pages 65 et 513; et Bd XXXII, p. 308 et 318.

position d'aucun d'eux, lorsque M. Laurent (1) fit paraître, il y a peu de temps, son analyse de l'acide carbolique, qu'il appelle *hydrate de phényle;* et, par l'étude des produits de sa décomposition, fit connaître une nouvelle série de corps bien remarquables.

Il m'a semblé intéressant de soumettre aussi les deux corps basiques, kyanol et leukol, à une nouvelle étude, et surtout d'en déterminer la composition élémentaire.

Préparation des bases.

L'huile de goudron de houille, dont je me suis servi dans mes recherches, provenait de la fabrique d'asphalte de M. le Dr Ernest Sell, à Offenbach-Osell. On y distille en grand, dans des cornues de fer, le goudron brut de houille provenant des fabriques de gaz de la Belgique. Il se distille une quantité d'huile des plus différentes, et il reste dans la cornue un liquide poissant et noir, qui se prend, par le refroidissement, en une masse brillante et élastique. Les huiles qui passent les premières sont plus légères que l'eau ; celles qui viennent ensuite sont plus pesantes qu'elle, et se mêlent avec les premières ; celles qui distillent les dernières se solidifient ordinairement en peu d'instants, parce qu'il s'en sépare d'énormes quantités de naphtaline. Pendant l'opération, il se dégage continuellement de l'ammoniaque, qui s'est, en grande partie, dissoute dans les produits de la distillation. On réunit toutes les huiles obtenues, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, puis on les distille une seconde fois, afin de leur enlever autant d'ammoniaque que possible. Aussitôt que les huiles les plus légères, qu'on emploie pour dissoudre le caoutchouc, eurent passé, on enleva le récipient, afin de recueillir séparément les huiles pesantes, qui déposèrent encore, dans ce cas, une grande quantité de naphtaline.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III, p. 195.

Quelques essais préliminaires me firent voir que c'est dans cette huile pesante que se trouvent, en plus grande quantité, les bases de Runge.

Je suivis d'abord, dans leur préparation, la même voie que ce chimiste, mais elle est excessivement longue; les distillations n'ont pas de fin. C'est au point que je suis tenté d'attribuer à cet obstacle seul le peu d'attention qu'on a donné, pendant longtemps, à ces corps si remarquables par leurs propriétés et leurs réactions chimiques.

La méthode qui, après quelques essais, me réussit en petit, est assez simple. Je fis passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers l'huile de houille, jusqu'à refus de cet acide, qu'il absorbait avec avidité au début de l'opération. En secouant l'huile avec de l'eau, je lui enlevai les chlorures des bases huileuses, mélangés avec un peu de chlorure d'ammonium. Dès que la solution aqueuse rouge se fut séparée de l'huile non dissoute restant au fond du vase, on l'enleva avec un siphon, on l'évapora à feu nu jusqu'à ce qu'il s'en dégageât des vapeurs piquantes indiquant une décomposition des corps dissous. Je filtrai soigneusement, pour enlever toute l'huile non combinée, et qui, mêlée seulement mécaniquement à l'eau, s'en séparait pendant la concentration. Je décomposai ensuite la solution limpide par la potasse caustique, qui détermina aussitôt, dans toute l'étendue de la solution, la formation de gouttelettes qui se réunirent peu à peu à la surface, en une couche d'huile brun foncé, d'une odeur insupportable.

Cette huile brune est un mélange de kyanol et de leukol, contenant encore un peu d'ammoniaque, quelques substances résineuses, formées par l'action de l'air sur les bases, et enfin des traces d'un corps volatil, communiquant à l'huile son affreuse odeur (peut-être le pyrol de Runge?), que je n'ai pas réussi à isoler jusqu'ici.

Ce procédé de préparation fut suivi, à quelques modifications près, en grand; mon ami, M. Ernest Sell, ayant eu

la bonté de disposer son laboratoire de manière à ce que cela pût se faire, c'est à son obligeance que je dois d'avoir pu entreprendre ces recherches.

Comme il aurait été difficile de saturer de grandes quantités d'huile par l'acide chlorhydrique, je me contentai de faire secouer fortement, dans de grands ballons de verre, 500 à 600 kilogrammes d'huile de goudron de houille avec de l'acide chlorhydrique brut et concentré du commerce. Après douze heures, la séparation s'était effectuée, et l'huile non dissoute nageait au-dessus de la solution chlorhydrique, qu'on décantait avec un siphon, et qu'on remettait en contact avec de nouvelles portions d'huile, de manière à obtenir, enfin, une solution assez concentrée des bases unies à l'acide chlorhydrique. On en sépara les bases elles-mêmes, après l'avoir filtrée à travers une toile et du papier buvard ordinaire, en y mêlant du lait de chaux en excès, et distillant le tout dans un grand alambic de cuivre, sur un feu bien nourri, et en refroidissant soigneusement le récipient. Pendant le mélange de la liqueur avec la chaux, il se produit une violente chaleur, et il s'en dégage des torrents d'une vapeur étourdissante, obligeant à adapter le chapiteau le plus promptement possible, afin d'éviter toute perte.

Il ne distilla d'abord qu'une liqueur laiteuse, sur laquelle nageaient des gouttes d'une huile brun foncé, ayant la même odeur que les vapeurs qui se dégageaient de l'alambic pendant qu'on le remplissait. Cette liqueur laiteuse, mêlée avec de l'acide chlorhydrique, est clarifiée; on la sépare en la concentrant et y versant de la potasse caustique, de l'huile douée de l'odeur dont nous venons de parler.

A mesure que l'opération avançait, cette odeur diminuait; elle disparut totalement après que la moitié du mélange eut passé; les produits de la distillation possédaient alors une odeur toute différente, qui rappelait, de loin, celle de l'essence d'amandes amères. Quoique l'eau qui l'accompagnait

fût trouble, elle ne contenait que des traces d'huile dissoute. Comme il n'était pas difficile de voir que l'huile qui passait devait être tout à fait différente de celle qui l'avait précédée, je changeai le récipient.

Les liqueurs basiques obtenues de cette manière contenaient encore une certaine quantité d'huiles étrangères qui, ayant été entraînées mécaniquement au travers du filtre par la solution chlorhydrique, avaient passé avec elle à la distillation. Je me convainquis facilement de leur présence en dissolvant les bases dans les acides chlorhydrique ou sulfurique; il s'en séparait alors toujours quelque peu d'une huile étrangère, même après que ces bases avaient été dissoutes plusieurs fois dans les acides. Je l'en séparai facilement, en dissolvant les bases dans l'éther, et y versant de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, avec lesquels les bases s'unissaient, tandis que toutes les huiles non alcalines y restaient en dissolution.

La solution acide des bases, après avoir été séparée avec le plus grand soin de la liqueur éthérée des huiles, fut mêlée avec une solution concentrée de potasse caustique, ou avec son hydrate même. Il faut éviter d'employer, pour cette séparation, du carbonate de soude ou de potasse, parce que l'acide carbonique qui s'échappe entraîne avec lui une grande quantité de vapeurs huileuses. On opère la décomposition par la potasse, dans une longue éprouvette à pied; l'huile s'élève presque toujours à la surface du liquide, où elle forme une couche parfaitement homogène qu'on enlève avec la pipette. Quelquefois il arrive qu'elle s'en sépare en gouttelettes excessivement petites qui restent comme un coagulum dans toute la liqueur, et refusent de se réunir. On parvient souvent à les réunir en ajoutant au mélange du sel de cuisine, et l'abandonnant pendant quelque temps à lui-même à une douce température. Si cela ne suffit pas, il ne reste qu'à enlever l'eau en y jetant des morceaux de potasse caustique, ou bien à redistiller le

tout avec de l'eau, à la surface de laquelle l'huile distillée se rassemble.

Je n'obtins pas tout à fait 2 kilogrammes de bases brutes, après ce traitement, quoique j'y eusse réuni les quantités assez considérables d'huiles qui s'étaient dissoutes dans l'eau. Il faut cependant observer que l'huile du goudron de houille n'est point totalement épuisée lorsqu'on la traite comme nous venons de l'indiquer. J'avais une si grande quantité de cette huile à ma disposition, que je ne pris pas la peine de lui enlever la totalité de ses bases. J'en retirai une quantité relativement beaucoup plus grande, en opérant en petit; mais cependant j'estime que l'huile dont je me suis servi ne contenait pas plus de 1 pour 100 d'huiles basiques.

Séparation des bases.

Pour la séparation de ces alcalis, j'ai quitté aussi la méthode indiquée par Runge; les observations que j'avais faites pendant la distillation du mélange des chlorures avec la chaux m'amenèrent bien vite à une méthode de séparation sûre et facile.

Runge a donné, comme réaction caractéristique du kyanol, sa manière d'agir en présence d'une solution de chlorure de chaux, avec lequel il produit immédiatement, même lorsqu'il est en quantité excessivement minime, une magnifique couleur violet foncé. Le leukol ne présente pas cette réaction, sur laquelle je reviendrai plus tard. En essayant de cette manière les deux moitiés de la liqueur distillée, je trouvai que la première devait être la plus riche en kyanols; la dernière n'en contenait pas trace, puisqu'elle ne se colorait pas du tout avec la solution de chlorure de chaux.

Ces essais me firent penser qu'on pouvait séparer ces deux bases par la distillation. En conséquence, je distillai une seconde fois l'huile contenant le kyanol, et enlevai

le récipient au moment même où une goutte de l'huile qui passait ne se colorait plus en bleu avec la solution de chlorure; ce qui arriva lorsque les quatre cinquièmes, à peu près, de l'huile eurent distillé. La liqueur possédait, à un haut degré, cette odeur pénétrante que nous lui connaissons; elle était d'un jaune foncé provenant de ce qu'elle avait entraîné avec elle, en se gonflant dans la cornue, un peu de la substance brune dont nous avons parlé et qui accompagne toujours ces bases brutes.

Je laissai, pendant quelques jours, l'huile jaune en contact avec la moitié de son poids d'hydrate de potasse fondue, dans un cylindre de même forme, au fond duquel se réunit en une couche la solution aqueuse de potasse. On enleva, avec une pipette sèche, l'huile des hydrates, et on la distilla rapidement dans un courant d'hydrogène desséché par l'acide sulfurique. Je fractionnai la liqueur distillée en trois portions; la première pouvant contenir encore un peu d'eau, ou bien aussi des traces d'ammoniaque, la dernière étant teinte en jaune clair, et ne colorant plus que faiblement la solution de chlorure; la portion intermédiaire était un liquide parfaitement incolore présentant des reflets irisés de la plus grande beauté.

Comme dans les cas analogues à celui où je me trouvais, il n'y a que la constance des résultats obtenus par l'analyse qui puisse faire prononcer sur la pureté d'un corps, je brûlai, par l'oxyde de cuivre, un peu de la liqueur distillée, et je soumis le reste à une nouvelle distillation : un échantillon de l'huile, passant vers la fin de l'opération, fut aussi soumis à la combustion. Les résultats de ces deux analyses, sur lesquelles je reviendrai plus loin, furent absolument les mêmes; ce qui me fit regarder comme du kyanol pur l'huile qui passait vers le milieu de la seconde rectification.

La substance qui passait la dernière dans la préparation des bases brutes, et qui ne colora pas la solution de chlo-

rure de chaux, comme nous l'avons vu ailleurs, fut déshydratée de la même manière, et distillée deux fois dans un courant d'hydrogène. La partie qui s'écoulait vers le milieu de la seconde distillation n'était pas d'une odeur très-désagréable et constituait un liquide presque incolore tirant un peu sur le jaunâtre, et possédant un énorme pouvoir réfringent. Je le brûlai avec de l'oxyde de cuivre. Les résultats obtenus s'accordaient avec les données de quelques autres analyses, faites avec les différents produits fractionnés des distillations répétées auxquelles je soumis cette huile. En conséquence, ce liquide faiblement coloré pouvait être regardé comme du leukol pur.

Notre méthode de séparation repose donc sur la différence de volatilité des deux bases. C'est à la même cause qu'il faut attribuer la grande différence dans la proportion relative des deux bases qu'on obtient en se servant des différentes fractions de l'huile pesante du goudron de houille. M. le docteur Fabian de Feilitzsch, qui s'est occupé quelque temps du même objet, a obtenu, par la distillation d'une huile provenant de la même source que la mienne, du leukol pur ne contenant pas de traces de kyanol. Il s'était séparé de cette huile une quantité notable d'anthracène (paranaphtaline), prouvant assez qu'elle provenait des dernières portions distillées. J'ai acquis la certitude de la vérité de cette supposition, en répétant cette expérience, recueillant séparément, et examinant à part la dernière portion écoulée, d'une grande quantité d'huile de goudron, que M. le docteur Sell fit distiller. Cette huile, qui se prenait par le refroidissement en une masse de naphtaline, ne contenait de même que du leukol. J'ai soumis à un examen analogue l'huile qui paraît immédiatement après les hydrogènes carbonés légers ; elle n'était pas tout à fait exempte de leukol, quoiqu'elle contînt une quantité infiniment plus grande de kyanol. En général, le leukol était en quantité prédominante dans l'huile que j'ai exa-

minée, il s'y en trouvait bien une fois plus que de kyanol.

Cette méthode de séparation donne les deux bases parfaitement pures, et n'a qu'un seul inconvénient, provenant de ce qu'on ne peut décomposer en kyanol et leukol une quantité assez considérable d'huile qui passe au milieu de l'opération, c'est-à-dire entre les premiers et les derniers produits de la distillation. Une étude approfondie de leurs sels m'a conduit à découvrir quelques faits pouvant servir à trouver les moyens de les séparer plus complétement et de les préparer d'une manière plus simple. Je reviendrai plus tard là-dessus.

I. — Kyanol. (A). *Sa composition.*

Je donne d'abord l'analyse de ce corps, parce que c'est elle qui a décidé la marche à suivre dans son étude. Nous avons décrit plus haut la manière de préparer l'huile que nous avons analysée :

I. $0^{gr},4631$ de kyanol donnèrent 1,302 d'acide carbonique, et 0,3185 d'eau;

II. $0^{gr},2807$ de kyanol donnèrent 0,789 d'acide carbonique, et 0,197 d'eau.

Je négligeai la détermination directe de l'azote de cette huile, parceque j'étais persuadé que comme toutes les bases organiques volatiles, nicotine, conine, chilonéine, sinnamine, elle ne contenait pas d'oxygène; la suite prouva la justesse de cette manière de voir.

Calculés en centièmes, les résultats de nos analyses donnèrent

	I.	II.
Carbone........	77,316	77,298
Hydrogène......	7,642	7,798
Azote...........	15,042	14,904
	100,000	100,000

Ces nombres conduisent à la formule $C^{12}H^{14}N^2$ dont la valeur calculée correspond d'une manière satisfaisante avec

les chiffres trouvés :

		Calculé.	Trouvé en moyenne.
12 atomes de carbone (1)	910,248	77,491	77,307
14 atomes d'hydrogène...	87,36	7,437	7,720
2 atomes d'azote.......	177,04	15,072	14,973
	1174,648	100,000	100,000

Pour contrôler cette formule, nous préparâmes le sel double de chlorure de kyanol et de chloride platinique et déterminâmes le platine qu'il contenait ; nous en fîmes deux analyses pour lesquelles nous employâmes un sel bien cristallisé préparé avec différentes portions de kyanol, après l'avoir desséché à 100 degrés, température à laquelle il laissa échapper des traces d'eau retenue mécaniquement.

I. $0^{gr},5573$ de bichlorure de platine et de kyanol donnèrent 0,1833 = 32,890 pour 100 de platine ;

II. $0^{gr},8083$ de chlorure double de kyanol et de platine donnèrent 0,2658 = 32,883 de platine.

Le poids atomique du kyanol déduit de ces deux expériences est

I.	II.
1176,45	1177,248,

nombres qui se rapprochent, autant que possible, des données du calcul 1174,648.

Fritzsche (2) a découvert, il y a peu de temps, dans ses recherches sur l'action des alcalis sur le bleu d'indigo, l'acide anthranilique, qui se décompose lorsqu'on le distille en acide carbonique, et une base huileuse qu'il a décrite sous le nom d'aniline. Erdmann (3) a émis l'opinion qu'il est très-probable que ce corps est le même que la cristalline découverte, il y a déjà longtemps, par Unverdorben (4) dans l'indigo soumis à la distillation sèche. Tout dernière-

(1) L'équivalent du carbone = 75,854.
(2) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg,* tome VII, n° 12, et t. VIII.
(3) *Erdmann's Journal,* Bd. XX, p. 457.
(4) *Poggend. Annal.,* Bd. VIII, p. 397.

ment enfin, Zinin (1) vient d'obtenir d'une manière extrêmement remarquable, par l'action du sulfure d'ammonium sur les combinaisons de l'acide hyponitrique avec plusieurs hydrogènes carbonés, différentes bases organiques dont l'une d'elles, appelée par lui benzidame, fut reconnue par Fritzsche comme identique avec l'aniline (2).

Les résultats obtenus par ces chimistes, dans l'analyse de la benzidame et de l'aniline, se rapprochent beaucoup de ceux que j'ai trouvés pour le kyanol et conduisent tous deux à la même formule

$$C^{12} H^{14} N^2.$$

Nous donnons ci-dessous le tableau, en centièmes, des nombres obtenus par l'expérience avec ces différents corps comparés à ceux fournis par le calcul :

	Aniline.	Benzidame.	Kyanol.	Form. $C^{12} H^{14} N^2$
Carbone......	77,782	77,826	77,307	77,491
Hydrogène	754	7,615	7,720	7,437
Azote.........	14,83	14,84	14,973	15,072
	100,152	100,281	100,000	100,000

Fritzsche a contrôlé le poids atomique de l'aniline par l'analyse de son oxalate et de son chlorure. Zinin s'est servi dans le même but du sel double de platine :

	Chlorure double de benzidame et de platine.	Chlorure double de kyanol et platine.
Moyenne du platine pour 100..	32,501	32,886
Poids atomique trouvé.........	1221,33	1176,849
Poids atom. donné par la théorie.	1174,648.	

La concordance si frappante de ces nombres rendait très-probable l'identité du kyanol avec les corps décrits sous les noms de cristalline, aniline et benzidame : si on pouvait encore conserver des doutes sur l'absolue identité de ces

(1) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg,* tome X, n° 18.

(2) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg,* tome X, n° 18.

corps, nous pensons les lever par la description des propriétés du kyanol observées par Runge et par moi, ainsi que par leur comparaison avec celles de la cristalline, de l'aniline et de la benzidame, et enfin aussi par l'analyse de plusieurs des composés du kyanol.

(B). *Propriétés du kyanol.*

Le kyanol obtenu seulement par distillation n'est pas encore de la plus grande pureté, il retient des traces d'un corps volatil qui lui communique son odeur si pénétrante et si repoussante. Il y existe en si petite quantité, que sa présence n'influe aucunement sur les résultats de l'analyse; je ne le connais jusqu'ici que par son odeur. En préparant l'oxalate de cette base, et faisant cristalliser ce sel à plusieurs reprises dans l'alcool absolu, cette odeur disparaît totalement. Toutes les recherches que nous allons décrire ont été faites avec le kyanol extrait de l'oxalate, sauf quelques cas, où nous le remarquons tout spécialement.

Préparée de cette manière, cette base est limpide, très-fluide, huileuse, douée d'une odeur vineuse agréable et d'une saveur aromatique et brûlante. Un froid de — 20 degrés centigrades ne la solidifie pas et ne lui fait rien perdre de sa fluidité. Elle est très-volatile et s'évapore à toutes les températures; les taches huileuses qu'elle produit sur le papier disparaissent en quelques instants. Elle bout à 182 degrés centigrades. Comme le point d'ébullition de l'aniline est, suivant Fritzsche, de 228 degrés, j'ai répété cette expérience à plusieurs reprises, avec le plus grand soin. Le kyanol tenu en ébullition, même pendant un quart d'heure, ne m'a jamais donné d'autres résultats. Zinin n'a pas indiqué le point d'ébullition de la benzidame. L'huile s'enflamme par le contact d'un corps en combustion et brûle avec une flamme brillante, en laissant déposer une grande quantité de charbon.

Exposé à l'air, le kyanol incolore devient rapidement jaune-brun, et se change enfin en une matière résineuse de couleur foncée.

Comme cette métamorphose se fait encore plus rapidement sous l'influence d'une température élevée, il devient indispensable de ne distiller ce corps que dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, avec lesquels il ne se combine pas. Il est possible toutefois de l'obtenir incolore, sans cette précaution, en le distillant rapidement et à feu nu.

Le kyanol est plus lourd que l'eau; son poids spécifique est de 1,020 à 16 degrés centigrades; Fritzsche a trouvé celui de l'aniline $=1,028$; le poids spécifique de la benzidame n'a pas été déterminé par Zinin. Nous devons observer que le kyanol purifié seulement par distillation est un peu plus léger que l'eau.

Le kyanol se mêle en toutes proportions avec l'éther, l'alcool, l'hydrate de méthylène, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfure de carbone, les huiles grasses et essentielles. Il se dissout en petite quantité dans l'eau, et peut de son côté en dissoudre quelque peu. L'éther enlève à l'eau l'huile qui s'y est dissoute; elle s'en sépare aussi lorsqu'on y mêle des alcalis caustiques ou carbonatés, du chlorure de sodium ou du sulfate de magnésie.

Le kyanol retiré de l'oxalate se distingue d'une manière surprenante, par sa manière d'agir en présence de l'eau, d'avec celui qui n'est purifié que par la distillation seule. Ce dernier se dissout en très-grande quantité dans l'eau, dont il absorbe aussi une proportion assez considérable. Une observation faite par M. Berzelius (1), m'engagea à déterminer la quantité d'eau que le kyanol retient à la température ordinaire, pour voir si cette base pourrait former un hydrate

$$C^{12}H^{14}N^{2}+H^{2}O.$$

(1) *Jahresbericht*, tome XXI, page 375.

J'employai pour cette expérience le kyanol purifié par distillation, parce qu'à cette époque je ne connaissais pas encore le moyen de l'obtenir plus pur. L'huile fut mélangée avec de l'eau en excès: au bout de quelques jours, le mélange s'était séparé, à une température de + 12 degrés centigrades, en deux couches limpides, dont l'inférieure était une solution aqueuse de kyanol, tandis que la supérieure ne contenait que l'huile hydratée. Je l'enlevai soigneusement avec une pipette, et le brûlai par l'oxyde de cuivre.

0gr,3918 de kyanol aqueux donnèrent 0gr,7528 d'acide carbonique, et 0gr,3154 d'eau; ce qui fait en centièmes

Carbone.......	52,838
Hydrogène.....	8,944

100 parties de kyanol aqueux renferment donc 30 parties d'eau; or, 100 parties de base anhydre s'unissent à 12 degrés centigrades avec 45 parties, c'est-à-dire près de la moitié de leur poids d'eau.

La formule $C^{12}H^{14}N^{2} + H^{2}O$ produit en centièmes

Carbone.......	70,719
Hydrogène.....	7,756

soit 8,7 pour 100 d'eau.

La base absorbe donc, à 12 degrés centigrades, à peu près trois fois autant d'eau qu'il en faut pour un hydrate simple. Au reste, cette expérience ne prouve pas d'une manière décisive que cet hydrate n'existe pas, puisque le kyanol tout à fait pur dissout, ainsi que nous l'avons remarqué, beaucoup moins d'eau.

Je ne puis non plus passer sous silence une autre différence qui existe entre les réactions du kyanol pur et du kyanol qui a de l'odeur. Le premier se dissout dans l'eau en quantité d'autant plus grande que la température est plus élevée; cette liqueur, saturée au terme de son ébullition, se trouble en se refroidissant, parce que l'huile s'en sépare. D'un autre côté, le kyanol retenant encore la substance odorante,

présente une anomalie semblable à celle que Geiger a remarquée sur la conine. Une solution d'huile dans l'eau saturée à froid, ou d'eau dans l'huile, se trouble déjà lorsqu'on la chauffe en la tenant dans la main; le trouble augmente avec la chaleur: au moment où la liqueur entre en ébullition, elle se partage tout entière en deux couches, contenant, l'inférieure, de l'eau presque pure, la supérieure, de l'huile presque pure. La solution aqueuse de la base odorante présente un phénomène analogue: quand on y ajoute peu à peu, et par petites portions, de l'acide sulfurique ou oxalique, l'huile se sépare aussitôt en gouttes, et la liqueur ne redevient claire que quand l'acide s'y trouve en excès. Le kyanol pur ne présente pas cette réaction.

Cette base pure, ou en dissolution dans l'eau, n'a pas d'action sur le curcuma, ni sur le papier de tournesol rougi. Par contre, sa solution aqueuse change en vert bien sensible la couleur violette des dahlias. Une baguette de verre plongée dans l'acide chlorhydrique s'entoure d'un nuage blanc lorsqu'on la tient au-dessus du kyanol. L'acide nitrique agit de même, quoique d'une manière moins sensible.

Comme toutes les huiles essentielles, cette base dissout le soufre, surtout à chaud, en très-grande quantité; il s'en sépare par le refroidissement sous forme de prismes brillants. Le phosphore s'y dissout aussi, quoique en moindre quantité. L'arsenic y est insoluble. Elle dissout encore le camphre et la colophane, tandis qu'on peut fondre dans cette huile du copal sans qu'elle l'attaque. Elle n'a que peu d'action sur le caoutchouc, même alors qu'elle est bouillante : elle coagule l'albumine comme l'acide carbolique.

Le kyanol disperse et brise fortement les rayons lumineux; son indice de réfraction obtenu par la mesure de la plus petite déviation est de 1°,577.

Cette base est un mauvais conducteur de l'électricité, si tant est qu'elle puisse la conduire. Un courant électrique,

produit par quatre couples d'une pile de Bunsen très-puissante, n'y détermina pas la moindre décomposition, quoique les pointes des fils de platine devinssent rouge de feu sous le liquide. L'aiguille d'un multiplicateur électrique très-sensible, qui était en rapport avec le circuit parcouru par le courant électrique, ne sortit pas de 3 degrés au delà de son point d'équilibre, même lorsqu'on cherchait à en déterminer la déviation, en ouvrant ou fermant le circuit. Dans les mêmes circonstances, l'eau la faisait sauter brusquement à 80 degrés.

Relativement aux effets physiologiques du kyanol, Runge dit qu'il tua des sangsues en les plongeant dans sa dissolution aqueuse. J'ai essayé son action sur de plus grands animaux : un lapin, dans la gorge duquel j'injectai à peu près $0^{gr},5$ d'huile mélangée avec trois fois autant d'eau, fut saisi de crampes violentes auxquelles succédèrent, après quelques minutes, une respiration lente et difficile, et enfin une paralysie totale. La pupille s'était dilatée d'une manière surprenante, et il suffisait d'ébranler le sol dans le voisinage de l'animal pour lui causer de violentes crispations, ainsi qu'on le remarque sur les grenouilles placées sous l'influence des narcotiques. Après 24 heures l'animal n'avait pas encore repris son état normal; la respiration continuait à être très-lente, et les muqueuses de la bouche fortement enflammées. Le sang de l'animal tué ne présentait rien d'extraordinaire. Ces phénomènes doivent sans doute être attribués beaucoup plus à la causticité de cette huile, qu'à une action spéciale sur l'organisme, comme c'est le cas pour la nicotine et la conine. La dilatation de la pupille, observée sur l'animal après l'injection de l'huile, m'engagea à en porter quelques gouttes dans l'œil d'un lapin très-bien portant; cette fois la pupille, bien loin de se dilater comme avec l'hyoscyamine, se contracte d'une façon surprenante en raison de la violente irritation qu'elle éprouve.

Parmi les caractères que présente le kyanol en contact

avec d'autres corps ; j'ai signalé tout à l'heure la coloration qu'il produit avec une solution d'hypochlorite calcique ou d'un hypochlorite alcalin. Elle s'étend de la goutte d'huile la plus petite à toute la liqueur. Cette couleur est cependant très-fugace : après quelques minutes, le mélange se couvre d'une pellicule chatoyante, et sa couleur bleue passe insensiblement au rouge sale. Les sels de kyanol se colorent aussi en bleu, mais ils se décolorent encore plus promptement que lui. Les acides changent à l'instant cette couleur bleue en rouge. La solution alcoolique de kyanol produit une couleur moins intense, et la solution éthérée n'en produit pas du tout. On reconnaît facilement la présence du leukol dans le kyanol, aux gouttes d'huile brune qui nagent alors à la surface du fluide d'un beau bleu tout à fait homogène. Il est clair que la présence de beaucoup d'ammoniaque empêche la formation de la couleur bleue.

J'étais bien curieux de savoir si la cristalline, l'aniline et la benzidame présentaient aussi cette même réaction si caractéristique.

Dans ce but, je soumis à la distillation sèche du bleu d'indigo pour en retirer de la cristalline. Outre l'indigo sublimé et le carbonate d'ammoniaque, il se forma encore une huile empyreumatique noire, qui ne se dissolvait qu'en partie dans l'acide chlorhydrique, et possédait une odeur insupportable. La solution filtrée fut distillée avec une lessive de potasse ; au commencement il passa de l'ammoniaque, et vers la fin une huile mêlée d'eau, qui colorait aussi en pensée la solution de chlorure de chaux. Au reste, on n'obtient ainsi que des quantités très-minimes de cristalline.

M. William Sullivan ayant eu la bonté de me donner un peu d'acide anthranilique pur, j'en retirai de l'aniline qui exerçait sur la solution du chlorure la même action que le kyanol.

Enfin, je préparai la benzidame de Zinin. On satura de

gaz ammoniac une solution alcoolique de nitrobenzide, et on la traita ensuite par le sulfide hydrique jusqu'à ce qu'il ne s'en séparât plus de soufre cristallisé. La liqueur fut filtrée et soumise à la distillation vers la fin de laquelle passa la benzidame en quantité assez considérable. Elle produisit aussi la couleur violette avec la solution de chlorure.

La nicotine, la conine, la chinoléine et la sinnamine ne produisent pas de réaction analogue avec les hypochlorites. La naphtalidame prend alors une faible coloration violette, impossible à confondre avec la teinte du kyanol.

Runge a donné, comme un autre caractère du kyanol, la propriété que possèdent ses sels de colorer en jaune foncé le bois de sapin et la moelle de sureau; le kyanol ne possède pas par lui-même ce caractère. Les solutions acides de cristalline, aniline et benzidame présentent le même phénomène; cependant il ne faut pas, en général, attacher trop de poids à ces colorations-là; car les sels de leukol qui, suivant Runge, n'ont pas la propriété de produire cette coloration, lui donnent aussi naissance après quelque temps: de même que les sels de conine, sinnamine et chinoléine, qui teignent le bois de sapin en jaune clair. Les sels de naphtalidame possèdent cette propriété à un degré bien plus sensible que ceux de kyanol.

Fritzsche a donné, comme caractère le plus saillant de l'aniline, sa manière d'agir sur une solution aqueuse d'acide chromique, qui produit, tant dans les solutions d'aniline que de ses sels, un précipité coloré en vert, bleu ou noir, suivant la concentration de la liqueur précipitée. La cristalline, la benzidame et le kyanol présentent les mêmes caractères.

La naphtalidame et ses sels agissent de même sur l'acide chromique; mais aucune des autres bases précitées ne le fait.

Le kyanol décompose les sels ferrique et ferreux, et en précipite de l'oxyde ferrique ou ferreux à l'état d'hydrate:

il précipite aussi l'alumine et l'oxyde de zinc de leurs sulfates.

Le kyanol produit dans la solution de sulfate cuivrique un précipité cristallin vert clair, qu'on peut chauffer à 100 degrés sans qu'il se décompose, et qui est très-probablement un sel double de sulfate cuivrique et de kyanol. Il produit dans le chlorure de cuivre le même précipité, mais qui noircit promptement, surtout en présence d'un excès de sel de cuivre.

Le kyanol précipite des sels doubles analogues, avec les solutions des chlorides mercurique, platinique, palladique et aurique. Le sel double de mercure est blanc; ceux de platine et de palladium sont d'un jaune orangé magnifique. Le précipité formé dans une solution d'or est rouge-brun comme le cyanure de cuivre. En mêlant le chlorure aurique avec le chlorure de kyanol, on obtient un précipité jaune qui prend déjà, après quelques instants, la teinte rouge-brun sale.

Le kyanol produit d'abondants précipités caséeux blancs dans la solution de chlorides stannique et de chlorure antimonieux : il ne trouble que faiblement les acétates neutre et basique de plomb.

Les nitrates argentique, mercureux, niccolique, cobaltique, manganeux, ainsi que les sels d'oxyde de chrome, ne sont pas précipités par le kyanol; il en est de même des chlorures de barium et de calcium, et du sulfate de magnésie.

Le cyanure de potassium, le ferrocyanure de potassium et le sulfocyanure de potassium ne subissent aucun changement de la part du kyanol.

Enfin, les solutions de cette base sont précipitées par l'infusion de noix de galle sous forme de flocons jaune-brun, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool.

(C). *Combinaisons du kyanol.*

Le kyanol est, de toutes les bases organiques, celle qui forme le plus facilement les sels cristallisés. La base parfaitement pure se distingue de nouveau, dans ce cas, de celle qui retient encore la matière odorante ; car, si cette dernière se laisse mêler avec les acides, souvent sous forme de combinaisons cristallines, il suffit à la première d'entrer en contact avec eux pour se changer de suite en une masse cristalline et solide. Par la cristallisation dans l'alcool ou l'eau bouillante, on obtient ces cristaux beaucoup mieux déterminés et parfaitement inodores ; préparés depuis peu, ils sont presque tous blancs : ils passent rapidement au rose lorsqu'on les expose à l'air, surtout humide. Les combinaisons du kyanol avec les acides ont tous les caractères de véritables sels ; ils sont susceptibles de double décomposition, et leur formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur très-sensible.

La grande capacité de saturation du kyanol est remarquable ; son poids atomique (1174,6) est voisin de celui de la nicotine (1035,4), qui, de toutes les bases organiques, est celle qui a l'atome le plus léger.

Les alcalis décomposent avec la plus grande facilité les sels de kyanol, et en séparent la base en gouttes incolores. L'ammoniaque opère aussi cette décomposition ; mais à l'ébullition le kyanol déplace l'ammoniaque de ses combinaisons, ce qui vient, sans aucun doute, de sa grande volatilité.

Le kyanol s'unit directement avec les hydracides, mais il ne se combine avec les oxacides qu'en présence de l'eau sur un atome de laquelle il réagit, et sous ce double rapport, il se comporte comme toutes les autres bases organiques et l'ammoniaque. J'ai vainement essayé de pousser plus loin cette analogie avec l'ammoniaque, en m'efforçant de produire avec le kyanol des composés correspondants à

l'amide et à l'ammonium. Le kyanol n'est pas décomposé par l'acétate d'oxyde d'éthyle; l'amalgame de potassium détruit les sels neutres de kyanol, il en dégage de l'hydrogène et du kyanol.

Sulfate de kyanol.

Je préparai ce sel en dissolvant l'huile brute dans l'éther, et ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange se prend en une masse composée de cristaux blancs, dont on peut séparer, par le lavage avec de l'alcool absolu, tout le leukol qu'elle peut encore retenir. Cette masse cristalline lavée fut dissoute dans l'alcool absolu bouillant, qui lui enleva les dernières traces de l'ammoniaque contenue dans l'huile brute. Ce sel, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool absolu, assez soluble dans l'alcool étendu, se dissout en grande quantité dans l'eau, surtout à l'ébullition. Cette solution, saturée à chaud, se prend en masse par le refroidissement. Le sulfate, abandonné à l'évaporation spontanée, se dépose, sous forme d'enduit, sur les parois de la capsule sans présenter une forme cristalline quelconque. Cette solution, qui est acide, rougit bien vite à l'air; un courant de sulfide hydrique la rend de nouveau incolore en précipitant du soufre.

Le sulfate de kyanol peut être desséché, au bain-marie, sans se décomposer. Il se colore, dans ce cas, en fauve clair. A une chaleur plus élevée, il se décompose en dégageant d'abord des vapeurs de kyanol, puis de l'acide sulfureux, et laissant pour résidu un charbon boursouflé et brûlant très-difficilement.

Comme Zinin avait analysé le sulfate de benzidame, je me suis contenté de déterminer l'acide sulfurique du sel de kyanol.

$0^{gr},994$ de sulfate de kyanol, séchés à 100 degrés précipités, par le chlorure de barium, ont donné $0^{gr},832$ de sulfate de baryte; ce qui correspond à 28,692 pour 100 d'acide.

Zinin en a trouvé 28,99 pour 100; la formule

$$SO^{3} + C^{12}H^{14}N^{2}H^{2}O$$

en exige 28,024 pour 100.

Oxalate de kyanol.

La manière la plus simple de le préparer consiste à mêler une solution alcoolique d'acide oxalique avec du kyanol. La masse cristalline lavée est dissoute dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante; il s'en sépare, par le refroidissement, des colonnes rhombiques, brillantes, couchées obliquement, et groupées en étoiles. Ces cristaux, insolubles dans l'éther, ne se dissolvent que difficilement dans l'alcool absolu. Ils sont très-solubles dans l'eau. Cette solution rougit le tournesol, et se colore rapidement à l'air, en déposant une poudre brun-rouge. Cet oxalate ne peut être desséché à 100 degrés; il se colore en jaune avec dégagement de kyanol. Une dessiccation, continuée pendant huit jours au bain-marie, fut insuffisante pour l'amener à conserver un poids constant, et deux analyses, faites avec des échantillons de la substance, pris à différentes périodes de l'opération, me donnèrent des résultats différents impossibles à ramener à des rapports simples. En conséquence, je brûlai à l'air ce sel desséché; il me donna les résultats suivants : $0^{gr},5956$ d'oxalate de kyanol produisirent $1^{gr},3266$ d'acide carbonique, et $0^{gr},324$ d'eau.

Ces nombres, calculés en centièmes, répondent à ceux que Fritzsche a obtenus dans son analyse de l'oxalate d'aniline, avec laquelle je les mets en regard :

	Sel de kyanol.	Sel d'aniline.
Carbone.......	61,251	61,33
Hydrogène.....	6,044	5,77

On en déduit la formule

$$C^{2}O^{3} + C^{12}H^{14}N^{2}H^{2}O,$$

exigeant 61,074 pour 100 de carbone, et 5,741 d'hydrogène.

Nitrate de kyanol.

Ce sel se sépare, après quelque temps, d'un mélange d'acide nitrique étendu et de kyanol, en aiguilles concentriques, qu'on peut obtenir parfaitement pures et sèches, en les comprimant entre des doubles de papier joseph. L'eau-mère est colorée en rouge, et les parois de la capsule se couvrent d'une efflorescence bleue telle, qu'elle simule une dissolution de cobalt. Chauffés doucement, ces cristaux fondent et se transforment en une vapeur incolore qui, par le refroidissement, couvre les parois de la capsule d'une légère couche de cristaux très-fins. Il n'y a qu'une très-petite portion du sel qui se décompose par la fusion, en dégageant des vapeurs nitreuses. Chauffé brusquement sur une lame de platine, le sel se charbonne, et il s'en dégage du kyanol.

Lorsqu'on mêle de l'acide nitrique concentré ordinaire avec du kyanol, la liqueur se prend en une masse cristalline rose; si l'acide employé est trop concentré, ou que le mélange soit devenu trop chaud, la liqueur prend aussitôt une teinte foncée, et il s'accomplit une métamorphose sur laquelle je reviendrai plus loin.

Chlorure de kyanol.

On l'obtient en bouillie cristalline, par le mélange direct de kyanol anhydre et d'acide chlorhydrique concentré. En le redissolvant dans l'alcool ou dans l'eau, dans lesquels il est très-soluble, on l'en retire en aiguilles déliées d'une saveur piquante. Ce sel était à peine cristallin lorsque je le préparais avec le kyanol odorant. Au bout de quelque temps, la base, mêlée avec l'acide chlorhydrique, se prenait en un sirop gluant. Lorsqu'on dissout le kyanol odorant dans l'éther, où le chlorure est insoluble, et qu'on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, la liqueur se partage aussitôt en deux parties, parce que le chlorure se dépose à sa partie inférieure, sous forme de liquide pesant et gluant dont

on ne retire pas même alors des cristaux. Le chlorure de kyanol se sublime sans décomposition.

Fritzsche ayant obtenu, dans l'étude du chlorure d'aniline, absolument les mêmes nombres que Zinin dans celle du chlorure de benzidame, j'ai cru une troisième analyse superflue. Les analyses de ces chimistes conduisent à la formule

$$Cl^2H^2 + C^{12}H^{14}N^2.$$

Bichlorure de platine et de kyanol.

Ce sel, dont nous avons déjà parlé en nous occupant de la détermination du poids atomique de la base, s'obtient en mélangeant du kyanol, de l'acide chlorhydrique et du chloride platinique. En quelques instants, le mélange se transforme en une bouillie cristalline, de couleur orangée. Il faut faire attention que la liqueur contienne un excès d'acide, parce que, lorsque la base domine, le mélange brunit facilement en donnant naissance à de nouveaux produits de décomposition. En mêlant la solution chlorhydrique de kyanol avec un égal volume d'alcool, avant que d'y verser le chloride platinique, le sel platinique s'en sépare en belles aiguilles déliées.

Ces cristaux furent lavés avec un mélange d'alcool et d'éther, dans lesquels ils sont presque insolubles, et séchés à 100 degrés. Brûlés par le chromate de plomb, ils me donnèrent les nombres suivants :

$1^{gr},0575$ de bichlorure de platine et de kyanol produisirent $0^{gr},9288$ d'acide carbonique, et $0^{gr},2545$ d'eau.

Je fis la détermination du chlore, en chauffant au rouge le sel, avec de la chaux caustique, et précipitant par le nitrate d'argent la solution du mélange dans l'acide nitrique. J'obtins ainsi, de $1^{gr},1825$ de sel double, $1^{gr},669$ de chlorure d'argent.

Nous avons déjà indiqué les déterminations du platine; ces nombres conduisent à la formule admise lors de la dé-

termination du poids atomique de la base

$$Cl^2H^2C^{12}H^{14}N^2 + Cl^4Pt;$$

ainsi qu'on le voit en comparant sa composition en centièmes, trouvée et calculée :

		Calculé.	Trouvé.	
12 at. de carbone...	910,25	24,282	24,153	
16 at. d'hydrogène. .	99,83	2,666	2,674	
2 at. d'azote.......	177,04	4,722	"	
6 at. de chlore.....	1327,95	35,425	34,816	
1 at. de platine....	1233,50	32,905	32,890	
	3748,57	100,000	32,890	32,883

Bichlorure de mercure et de kyanol.

Nous venons de dire que le kyanol forme, dans le chloride mercurique, un précipité blanc. Dans sa préparation, il est indifférent d'employer le kyanol lui-même ou sa solution aqueuse; le sel double se sépare toujours sous forme d'une masse poissante, qui vient nager à la surface du liquide, tandis qu'en mêlant le sublimé avec la solution alcoolique de kyanol, on l'obtient sous forme d'une poudre blanche et légère, qui devient cristalline au bout de quelque temps. On le purifie en le lavant avec de l'eau, dans laquelle il est peu soluble. Ce sel, chauffé à 100 degrés, ne change pas de couleur, bien qu'il s'en dégage du kyanol, quoiqu'en très-petite quantité; c'est ce qui m'engagea à analyser ce sel desséché seulement à l'air.

Le carbone et le chlore furent dosés à la manière ordinaire. Je cherchai d'abord à déterminer le mercure en même temps que le chlore, en cherchant à le retenir à l'extrémité extérieure du tube à combustion, que j'effilai sur deux points, distants l'un de l'autre d'environ $0^m,08$; il est malheureusement difficile de séparer le mercure d'avec le kyanol non décomposé qui distille en même temps; cependant cette détermination réussit à merveille lorsqu'on brûle ce sel de la même manière, avec du chromate de

plomb, et qu'on recueille le mercure rassemblé au bout du tube, en le séparant du reste par un trait de lime et faisant passer sur ce métal un courant d'air sec, afin d'en enlever l'eau qui le recouvre. Comme il se forme, dans ce cas, un peu de nitrite de protoxyde de mercure, ce mode d'analyse ne comporte pas un très-grand degré d'exactitude.

L'analyse me donna les nombres suivants :

($0^{gr},7153$ de bichlorure de mercure et de kyanol $= 0^{gr},3693$ d'acide carbonique : $2^{gr},6675$ de chlorure double $= 2^{gr},2005$ de chlorure d'argent $= 1^{gr},1603$ de bichlorure de mercure et de kyanol, $= 0^{gr},7035$ de mercure.)

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{12} H^{14} N^{2} + 3(Cl^{2} Hg^{2}),$$

déduite des chiffres comparés ci-dessous; ce qui donne en centièmes

		Calculé.	Trouvé.
12 at. de carbone...	910,250	14,448	14,197
14 at. d'hydrogène..	87,357	1,387	"
2 at. d'azote......	177,040	2,811	"
6 at. de chlore....	1327,950	21,078	20,356
3 at. de mercure...	3797,460	60,276	60,630
	6300,057	100,000	

Cette combinaison diffère donc, quant à sa composition, du sel double de platine, puisque la base est unie directement avec le chloride mercurique; elle ressemble, sous ce rapport, aux combinaisons correspondantes de narcotine, étudiées par Ortigosa (1), ainsi qu'au bichlorure de mercure et de thiosinnamine, analysé par MM. Varentrapp et Will (2).

Le bichlorure de mercure et de kyanol est un peu soluble dans l'alcool bouillant, dont il se sépare par refroidissement, avec sa forme cristalline primitive. Il se dissout

(1) *Lieb. Ann.*, Bd. XII, p. 114.
(2) *Lieb. Ausg. v. Geiger's Handb.*, p. 1172.

aussi dans l'acide chlorhydrique : lorsqu'on en emploie trop peu, et qu'on chauffe le mélange, la partie non dissoute se change en une huile rouge recouvrant le fond du tube dans lequel on a fait l'expérience. Une nouvelle addition d'acide chlorhydrique rend à la liqueur sa limpidité, et il s'en sépare, par le refroidissement, de beaux cristaux blancs. J'ignore s'ils constituent le sel double de mercure seulement, ou bien si l'acide chlorhydrique est devenu une de leurs parties constituantes.

Quand on fait bouillir avec de l'eau la combinaison mercurique, elle se décompose partiellement ; il se dégage des vapeurs de kyanol, et il se forme une poudre jaune citron, tombant au fond du vase, qui ressemble à la substance jaune obtenue par Kane, en faisant bouillir du chloramide de mercure. La liqueur laisse précipiter, en se refroidissant, du bichlorure de mercure et de kyanol qui ne paraît pas altéré.

Je n'ai pas fait une étude spéciale des autres sels de kyanol. Je remarquai seulement qu'on obtient le phosphate sous forme de masse cristalline, en mélangeant du kyanol anhydre avec de l'acide phosphorique ordinaire. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool. Le mélange de kyanol et d'acide tartrique se solidifie de même ; en le dissolvant dans de l'eau chaude, on l'en retire sous forme de longues aiguilles. On obtient le sulfite bien cristallisé en tenant un verre de montre humecté de kyanol au-dessus d'un flacon d'où se dégage de l'acide sulfureux.

En versant dans du kyanol un excès d'une solution alcoolique d'acide nitrosuccinique, il se précipite du nitrosuccinate de kyanol qui est jaune citron. Ce précipité, qui est soluble dans l'alcool bouillant, s'en sépare cristallisé par le refroidissement. Les acides acétique, hydrocyanique, hydrofluosilicique concentrés, ne produisent pas de cristaux avec le kyanol anhydre.

Le kyanol possède une tendance remarquable à former

des sels doubles avec les chlorides de plusieurs métaux. Outre ceux dont nous avons déjà parlé, on obtient des composés analogues avec les chlorures d'étain et d'antimoine. On les prépare en dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant les précipités produits par le kyanol dans les solutions de ces chlorides. Par le refroidissement, on en retire des cristaux bien déterminés, surtout du sel d'étain.

Les combinaisons doubles des sels oxydés se forment plus difficilement. En mêlant du sulfate cuivrique et du kyanol, il se précipite bien un sel double, mais il est impossible de l'obtenir en cristaux bien déterminés, et il se décompose avec la plus grande facilité. Les sulfates cuivrique et niccolique, qui s'unissent si facilement au sulfate ammonique, se sont toujours séparés purs d'une liqueur où je les avais mélangés avec du sulfate de kyanol.

Je n'ai pas été plus heureux en cherchant à préparer des aluns, dont je voulais remplacer la base alcaline par le kyanol. Le mélange de sulfate aluminique et kyanolique se solidifie, après quelque temps, en une masse confusément cristalline, dans laquelle il est impossible de découvrir des octaèdres. Le sulfate ferrique forme, avec le sulfate kyanolique, une liqueur rouge foncé sans que la base s'y oxyde. Après quelque temps, il se sépare du mélange des cristaux de sulfate ferreux.

(D). *Produits de la décomposition du kyanol.*

Le kyanol est remarquable par l'énorme variété de décompositions de toute espèce qu'il subit par l'influence d'autres corps.

Nous avons parlé ailleurs du précipité bleu produit par une solution aqueuse d'acide chromique dans les solutions du kyanol. Le kyanol anhydre, mêlé avec de l'acide chromique sec, s'enflamme, et brûle avec une flamme brillante,

en dégageant une odeur agréable et laissant de l'oxyde de chrome.

Tous les oxydants produisent, avec le kyanol, des substances bleues analogues à celle de l'acide chromique; sous l'influence de l'air seul, mes vases se recouvraient déjà d'un enduit bleu-verdâtre.

Action des combinaisons oxydées du chlore sur le kyanol.

J'étais occupé à étudier la nature de ces altérations, quand M. Fritzsche (1) publia quelques recherches qu'il avait faites sur l'aniline, dans la même direction. Il retira de ce corps, en faisant agir sur lui les composés oxydés du chlore, un produit d'oxydation sous forme de flocons bleu-violet, se colorant en vert par les lavages à l'alcool. M. Fritzsche lui assigna cette composition :

$$C^{24} H^{20} N^{4} Cl^{2} O C^{2}.$$

Il se formait, par l'action prolongée de l'acide chloreux sur la liqueur, d'où s'était séparée la substance bleue, une substance jaune et cristalline qu'Erdmann (2) avait déjà découverte, en faisant agir le chlore sur la chlorisatine et la bichlorisatine, et qu'il a appelée chloranile.

En répétant ces expériences avec le kyanol, je suis parvenu aux mêmes résultats, ainsi qu'on devait s'y attendre.

Pour préparer la combinaison bleue, M. Fritzsche s'était servi d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate potassique, qu'il versait dans la solution d'un sel anilique quelconque. Après quelques heures, il s'y formait une quantité de flocons bleus. Ce procédé n'est pas très-sûr; au moins ai-je dû faire une foule d'essais avant d'atteindre exactement le rapport dans lequel le mélange devait être fait. Si, au lieu de cela, on verse dans la solution de

(1) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg*, 1843, tome I, page 103.
(2) *Erdm. Journ.*, Bd. XXII, page 257.

kyanol, dans l'acide chlorhydrique, quelques gouttes d'acide chloreux libre, préparé suivant le procédé de M. Millon, tout le liquide se prend à l'instant en une bouillie bleue. Ce corps, bien lavé, se décompose en présence de la potasse et de l'ammoniaque, dans lesquels on peut ensuite déceler le chlore.

Comme M. Fritzsche s'occupe de recherches faites dans cette direction-là, je n'ai pas poussé les miennes plus loin.

J'ai retiré la chloranile (1) du kyanol aussi bien que de la benzidame, avec toutes les propriétés qu'Erdmann lui attribue. En ajoutant à une solution alcoolique de ces bases de l'acide chlorhydrique concentré, et jetant par petites portions, dans le mélange à l'ébullition, du chlorate de potasse en petits cristaux, on obtient ce corps, sans que la liqueur bleuisse, sous forme d'écailles cristallines jaune d'or, parfaitement pures, et qu'il est très-facile de débarrasser, par des lavages à l'eau, du chlorure de potassium qui y est mêlé. Il faut éviter d'employer une trop grande quantité d'alcool, parce qu'il fait perdre une très-grande quantité de chlorate, en se transformant en éther acétique, qui se dégage en masse considérable pendant ce traitement.

En comparant la composition du kyanol $C^{12}H^{14}N^{2}$ avec celle de la chloranile $C^{6}Cl^{4}O^{2}$, on s'explique bien vite sa formation. Tout le carbone du kyanol se retrouve dans la chloraline; une partie de son hydrogène est remplacée par du chlore, tandis que l'autre, s'unissant à l'azote, disparaît sous forme d'ammoniaque, qui se dégage en grande quantité de l'eau-mère de la chloranile, lorsqu'on le traite par la chaux.

Action du chlore sur le kyanol.

Un courant de chlore gazeux, passant au travers du

---

(1) On l'extrait aussi de l'acide phénique, de la salicine et de plusieurs autres corps, ainsi que je le prouverai sous peu.

kyanol anhydre, le noircit à l'instant; il s'échauffe beaucoup, et il s'en dégage de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques instants, il est métamorphosé en une masse d'aspect résineux bouchant l'extrémité du tube par où arrive le chlore; ce qui oblige à mêler l'huile avec de l'eau, ou à exposer sa solution alcoolique ou chlorhydrique à l'action du courant de gaz. Dans ce cas, la liqueur, bleue d'abord, devient violette, puis noire; et il s'en sépare la même matière résinoïde, qui, cette fois, reste en suspension dans la liqueur. J'arrêtai le courant de chlore au bout de quelques heures, et laissai la solution se refroidir: la matière noire s'en sépara sous forme d'une résine cassante, s'attachant au fond du vase; tandis que des lamelles cristallines de la plus grande ténuité nageaient, en très-petite quantité, dans la liqueur devenue limpide.

Je mis la masse résineuse pulvérisée avec de l'eau dans une cornue. A la distillation, il passa d'abord, avec les vapeurs d'eau, un corps qui se solidifiait en houppes cristallines blanches qui nageaient à la surface du liquide dans le récipient.

Ces cristaux, qui sont doués d'une odeur spéciale, se dissolvent dans l'alcool froid et l'eau bouillante. Cette solution n'est pas acide. Redistillés dans une cornue avec de la potasse, ils se montrèrent de nouveau à une douce chaleur et sans paraître altérés.

N'ayant obtenu, jusqu'ici, qu'excessivement peu de cette substance, je n'ai pu en faire l'analyse; mais je ne doute pas que ce produit ne soit le même qu'Erdmann (1) a obtenu en distillant avec des alcalis la chlorindoptène, et qu'il appelle chlorindatinite. Le même corps paraît se former lorsqu'on distille du kyanol avec du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique; au moins possède-t-il toutes les propriétés de celui dont nous venons de nous occuper.

---

(1) *Erdm. Journal*, Bd. XIX, page 321.

Quand, dans la distillation de la masse résinoïde, l'eau a paru entraînant avec elle tous les produits solides volatils, elle se fond, et quand la température s'élève, dégage de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il distille en même temps de petites gouttes d'une huile jaune d'une odeur très-repoussante, qui se solidifie en une masse cristalline dans le col de la cornue; dans la cornue reste un charbon poreux.

L'odeur qui se dégage pendant cette opération me rappela d'une manière frappante celle de l'acide chlorophénisique que j'avais préparé peu de temps auparavant avec de l'hydrate de phényle; c'est ce qui m'engagea à dissoudre dans la potasse les cristaux obtenus. Ils perdirent leur odeur et se dissolvèrent tous, à quelques-uns près, qui restèrent avec la matière résinoïde qu'ils avaient entraînée pendant la distillation. De l'acide chlorhydrique versé dans la liqueur y détermina la formation de flocons blancs, qui ne sont autre chose que l'acide chlorindoptique d'Erdmann (chlorophénésique de M. Laurent). Je les lavai jusqu'à ce qu'ils ne retinssent plus trace d'acide chlorhydrique, je les mis en suspension dans l'eau, et j'y versai goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à solution totale.

Le nitrate argentique formait dans cette liqueur le précipité volumineux et jaune citron qui caractérise l'acide chlorindoptique. Le sulfate cuivrique produisait un précipité violet pourpre, un peu soluble dans l'alcool. Les sels de plomb et le sublimé corrosif la précipitent en blanc.

On ne peut être surpris que le kyanol puisse donner naissance à la chlorindatinite et à l'acide chlorindoptique. Ces deux corps contiennent la même quantité d'équivalents de carbone que la base; l'hydrogène est en partie remplacé par du chlore: on peut voir que le reste s'est séparé uni à l'azote sous forme d'ammoniaque.

7 atomes de kyanol, 2 atomes d'eau et 12 atomes de chlore renferment les éléments de 2 atomes d'ammoniaque, 6 atomes d'acide chlorhydrique et 1 atome acide chlorin-

doptique ou de chlorindatinite :

1 atome de kyanol...............	$C^{12}\ H^{14}\ N^{2}$
+ 2 atomes d'eau..................	$H^{4}\ O^{2}$
+ 12 atomes de chlore..............	Cl^{12}
	$C^{12}\ H^{18}\ N^{2}\ O^{2}\ Cl^{12}$
1 atome d'acide chlorindoptique.. } 1 atome de chlorindatinite........ }	$C^{12}\ H^{6}\ O^{2}\ Cl^{6}$
+ 6 atomes d'acide chlorhydrique....	$H^{6}\ Cl^{6}$
+ 2 atomes d'ammoniaque..........	$H^{6}\ N^{2}$
	$C^{12}\ H^{18}\ N^{2}\ O^{2}\ Cl^{12}$

En versant de l'acide chlorhydrique concentré dans du kyanol anhydre, et jetant du chlorate de potasse dans le mélange en ébullition, il y a une réaction très-vive, dont le produit est la chloranile salie par une matière résineuse et rouge qu'on en sépare au moyen de l'alcool bouillant. En distillant cette solution alcoolique, il se dégage de la masse en fusion, après que tout l'alcool a passé, encore quelque peu de chloranile; puis il se dégage des vapeurs acides, et il se sublime dans le col de la cornue, une matière cristalline présentant l'odeur et tous les caractères de l'acide chlorindoptique.

A en juger d'après la manière dont il se forme, ce corps est l'acide chlorindoptique chloré d'Erdmann (1) (chlorophénisique de M. Laurent). Erdmann l'obtient aussi comme produit secondaire de la préparation de la chloranile.

La formation de ce corps ne peut surprendre sous aucun rapport, lorsqu'on pense que sa formule ne diffère de celle de l'acide chlorindoptique que parce que 2 équivalents d'hydrogène y sont remplacés par 2 de chlore.

Action du brome sur le kyanol.

Je n'ai pu, jusqu'ici, obtenir avec le kyanol l'acide bromindoptique (bromophénésique de M. Laurent), le brome

(1) *Erdmann Journal,* Bd. XXII, page 257.

le décomposant d'une autre manière que le chlore. Lorsqu'on verse de l'eau bromée dans une solution chlorhydrique de kyanol, il se forme aussitôt, outre une quantité d'acide bromhydrique, un précipité blanc tirant sur le bleu, qui devient rapidement cristallin. Aucune des autres bases huileuses ne présente une réaction analogue.

Le corps qui se sépare alors n'est point l'acide bromindoptique, mais bien la combinaison découverte par Fritzsche (1), et qu'il appelle bromotniloïde. Sa formule est

$$C^{12} (H^{8} Br^{6}) N^{2};$$

c'est du kyanol dont 3 équivalents sont remplacés par un nombre correspondant d'équivalents de brome.

On obtient aussi ce corps en faisant bouillir du kyanol avec un excès d'eau bromée ; il tombe alors au fond du vase, qu'il recouvre d'une couche huileuse de couleur foncée. Quand la liqueur est froide, on décante l'acide bromhydrique, on lave la masse solidifiée avec de l'eau et on la dissout dans l'alcool bouillant, dont elle se sépare presque toujours, déjà lorsqu'on filtre la dissolution, et se solidifie dans le tube de l'entonnoir, en une masse cristalline, soyeuse et radiée ; lorsqu'on la sublime, elle s'attache de même aux parois des vaisseaux.

Action de l'iode sur le kyanol.

L'iode se dissout avec facilité dans le kyanol. Après quelque temps, il se sépare de la solution brune des tables blanches allongées, et très-bien formées d'hydriodate de kyanol qu'on purifie en leur enlevant la liqueur brune, en les plaçant entre des doubles de papier, et en les lavant ensuite avec de l'éther. Fritzsche (2) a observé que l'aniline présente la même décomposition.

---

(1) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg*, 1843, tome I, page 30.
(2) *Bulletin scientifique de Saint-Pétersbourg*, 1843, tome I, page 103.

L'eau-mère du sel contient encore une combinaison iodurée que je n'ai pas étudiée de plus près.

Action de l'acide nitrique sur le kyanol.

Nous avons vu ailleurs qu'on peut mêler le kyanol avec l'acide nitrique étendu sans qu'il se décompose, tandis qu'en l'employant concentré et fumant, il suffit d'en verser quelques gouttes dans la base anhydre pour qu'elle se colore à l'instant en un bleu foncé si beau, qu'il n'est comparable qu'à celui du sulfate cuproammonique. La chaleur même la plus douce fait passer au jaune cette teinte bleue, et alors commence une violente réaction, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur qui peut s'élever jusqu'à produire une explosion. Pendant ce temps, la liqueur, passant par toutes les teintes imaginables, prend une couleur écarlate foncé et se remplit, par le refroidissement, d'une quantité de cristaux rouges rectangulaires, que je lavai avec de l'eau froide. Ils possèdent un goût très-amer, et ne se dissolvent que difficilement dans l'eau bouillante. La potasse leur communiquait rapidement une couleur jaune s'attachant à la peau avec une grande force. Il s'en séparait par refroidissement des prismes allongés et jaunes de nitropicrate potassique brillant des reflets de l'arc-en-ciel.

On pouvait prévoir la métamorphose du kyanol en cet acide. L'acide nitropicrique conserve la totalité du carbone de la base. 1 équivalent de kyanol et 6 équivalents d'acide nitrique renferment les éléments de 1 équivalent d'acide nitropicrique, 4 équivalents d'acide nitreux et 4 équivalents d'eau :

1 équivalent de kyanol............	C^{12} H^{14} N^{2}
+ 6 équivalents d'acide nitrique......	N^{12} O^{30}
	C^{12} H^{14} N^{14} O^{30}
1 équivalent d'acide nitropicrique..	C^{12} H^{6} N^{6} O^{14}
+ 4 équivalents d'acide nitreux.......	N^{8} O^{12}
+ 4 équivalents d'eau...............	H^{8} O^{4}
	C^{12} H^{14} N^{14} O^{30}

On sait que M. Laurent, en faisant agir l'acide nitrique sur l'hydrate de phényle, a obtenu, outre l'acide nitropicrique, un autre acide copulé, l'acide nitrophénésique, qui se forme lorsqu'on se sert d'acide nitrique ordinaire. Le kyanol présente de même toutes les conditions nécessaires à la formation de l'acide nitrophénésique, que je n'ai cependant pas réussi jusqu'ici à en extraire, bien qu'il soit facile à reconnaître par le sel d'ammoniaque qui le caractérise.

Il me reste encore à parler des altérations du kyanol sous l'influence de l'hypermanganate de potasse, du suroxyde plombique et du suroxyde manganique, quoique cette action ne présente rien de bien remarquable. La solution d'hypermanganate potassique, dans laquelle on verse du kyanol, se solidifie parce qu'il s'en sépare de l'hydrate de suroxyde manganique. La liqueur qu'on en sépare contient de l'acide oxalique, et l'azote la base sous forme d'ammoniaque.

En faisant bouillir une solution de kyanol dans l'acide sulfurique avec du suroxyde plombique, il se dégage de l'acide carbonique et la liqueur bleue prend l'odeur d'acide formique. L'hydrate de chaux dégage des torrents d'ammoniaque de la liqueur limpide.

Action du potassium sur le kyanol.

Le métal décompose le kyanol d'une manière si remarquable, que rien jusqu'ici ne peut en donner une idée. Il s'y dissout en en dégageant de l'hydrogène; tout le liquide se prend en une bouillie violette à la surface de laquelle nagent des gouttes rouges d'huile non décomposée. La couleur violette passe bientôt au brun sale; je n'ai pu mettre en évidence la formation du cyanure de potassium.

En faisant fondre du potassium dans une atmosphère de vapeurs de kyanol, cette base se décompose rapidement, et il s'en sépare du charbon. En traitant le résidu noir par les acides, il s'en dégage beaucoup d'acide cyanhydrique,

dont la solution aqueuse produit dans les sels ferrosoferriques un précipité qui, traité par l'acide chlorhydrique, présente la teinte du bleu de Prusse pur.

Je crois avoir prouvé, par les faits que nous venons de passer en revue, l'identité du kyanol avec la benzidame, et la base que l'on obtient en soumettant l'indigo et l'acide anthranilique à la distillation sèche. Il n'est certainement pas sans intérêt d'arriver à un même corps en suivant des routes si différentes pour y parvenir.

Il en est arrivé de cette base comme de beaucoup d'autres, qui d'abord nées d'un corps seul, se reproduisent ensuite sous l'influence d'une foule de réactions les plus diverses.

On retrouvera certainement le kyanol dans les produits de la distillation de beaucoup d'autres corps. Je ne l'ai pas rencontré, jusqu'à présent, dans l'huile empyreumatique animale (huile de Dippel), d'où l'on sait qu'Unverdorben a retiré une série de bases encore peu connues.

La présence simultanée du kyanol et de l'acide carbolique dans les produits de la distillation de la houille, de même que la métamorphose de ces deux corps en acides chlorophénisique, chlorophénusique et nitropicrique, m'amenèrent à chercher des rapports entre eux, qu'on saisit au premier coup d'œil jeté sur leurs deux formules. En regardant, avec M. Laurent, l'acide carbolique comme l'hydrate de l'oxyde du radical $C^{12}H^{10}$, le kyanol devient son amide, et il en résulte la série suivante :

Radical hypothétique...	$C^{12}H^{10}$ phène,		
Acide carbolique.......	$C^{12}H^{10}$	$O + H^2O$	hydr. d'oxyde de phène,
Acide chlorindoptique..	$C^{12}\begin{matrix}H^4\\Cl^6\end{matrix}$,	$O + H^2O$	acide chlorophénésiq.
Acide chlorind. chloré..	$C^{12}Cl^{10}$,	$O + H^2O$	acide chlorophénisiq.,
Acide nitropicrique....	$C^{12}\begin{matrix}H^4\\3(N^2O^4)\end{matrix}$,	$O + H^2O$	acide nitrophénisique,
Kyanol...............	$C^{12}H^{10}$,	$+ N^2H^4$	phénamide.

J'ai essayé, mais en vain jusqu'ici, de préparer le kyanol avec l'acide carbolique. Cet acide absorbe l'ammoniaque avec une grande avidité, mais sans se décomposer. Je n'ai pas été plus heureux en cherchant à préparer l'éther de l'acide carbolique, croyant qu'il était possible d'obtenir la phénamide de la même manière qu'on extrait l'oxamide et la fumaramide des combinaisons éthyliques correspondantes sous l'influence de l'ammoniaque.

Quelques mots encore sur le nom à appliquer à notre base ; il peut être choisi entre quatre. Il faut renoncer décidément au nom de *kyanol*, qui, outre qu'il est composé de mots appartenant à deux langues (κυανεος et *oleum*), a déjà été appliqué à un autre corps. Les mots *aniline* et *benzidame* rappellent que la base provient de certaines classes de combinaisons. Comme nous savons à présent qu'elle se forme de plusieurs manières très-différentes, nous pensons qu'on fera bien de lui conserver son ancien nom de *cristalline*, tiré d'une des propriétés les plus caractéristiques de ce corps, tant que l'expérience n'aura pas décidé qu'elle mérite le nom scientifique de *phénamide*.

II. — Leukol (1). (A). *Sa composition.*

Nous avons déjà décrit comment a été préparé l'échantillon de ce corps qui a servi à la détermination de son carbone.

J'ai déterminé son azote, à l'état de gaz, en le brûlant avec de l'oxyde de cuivre dans une atmosphère d'acide carbonique. J'employai, pour cette analyse, de l'huile extraite du sel double de mercure ; elle me donna les chiffres suivants :

I. 0^{gr},3096 de leukol ; 0,9349 d'acide carbonique ; 0,1826 d'eau ;

II. 0^{gr},33 de leukol ; 0,9991 d'acide carbonique ; 0,186 d'eau ;

(1) Le nom de *leukol* (dérivé de λευκος et d'*oleum*, parce qu'il ne produit pas de composés colorés) n'est pas mieux choisi que celui de la base précédente. Je n'en proposerai cependant pas d'autre pour le moment.

III. $0^{gr},4947$ de leukol; 1,4915 d'acide carbonique; 0,2715 d'eau;

IV. $0^{gr},745$ de leukol, 67 centimètres cubes, azote à zéro degré centigrade et $0^{m},76$ baromètre.

Ces analyses donnent, exprimées en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	83,041	83,250	82,911	"
Hydrogène.....	6,553	6,262	6,097	"
Azote..........	10,406	10,488	10,992	11,275
	100,000	100,000	100,000	

qui, traduits en équivalents, conduisent à la formule

$$C^{18} H^{16} N^{2},$$

ainsi qu'on le voit en comparant sa valeur calculée avec la moyenne des nombres trouvés; ce qui donne, en centièmes,

		Calculé.	Moyenne des analyses.
18 atomes de carbone....	1365,40	83,140	83,067
16 atomes d'hydrogène...	99,84	6,079	6,304
2 atomes d'azote........	177,04	10,781	11,275
	1642,28	100,000	100,646

Afin de vérifier cette formule, je fis le sel double d'hydrochlorate de leukol et de chloride platinique; les différents échantillons analysés furent préparés avec de l'huile obtenue dans différentes opérations, et desséchés à 100 degrés, température à laquelle le sel changea à peine de poids.

I. $0^{gr},7814$ de bichlorure de platine et de leukol donnèrent 0,2287 = 29,268 pour 100 de platine;

II. $0^{gr},5967$ de bichlorure de platine et de leukol donnèrent 0,1737 = 29,116 pour 100 de platine.

Ces recherches donnent, pour le poids atomique du leukol,

I.	II.
1640,57	1663,44

dont la moyenne arithmétique 1652 ne diffère pas beaucoup de 1642,28, poids atomique calculé.

Le leukol ne contient donc pas d'oxygène, et sa composition chimique le rapproche, sous tous les rapports, des autres bases volatiles avec lesquelles il possède d'ailleurs la plus grande analogie.

Peu de temps après avoir commencé l'étude de ce corps, j'étais tenté de regarder le leukol comme la base que M. Gerhardt (1) a obtenue en traitant la quinine, la cinchonine et la strychnine par l'hydrate de potasse. Exprimée en centièmes, la composition de la chinoléine ne diffère pas beaucoup de celle du leukol, et ces deux corps possèdent une odeur singulièrement analogue. Mais je me convainquis bien vite de leur absolue dissemblance; ils ne se conduisent point du tout de la même manière en présence d'une solution d'acide chromique; la chinoléine et ses sels produisent alors un précipité cristallin d'un bel orangé, tandis que le leukol, en s'oxydant, se convertit en une huile noire grésinoïde.

(B). *Propriétés du leukol.*

On obtient ce corps, suffisamment pur, au moyen de la dissolution. Cependant, ayant remarqué qu'il existait une différence entre le kyanol séparé de ses sels et celui qui n'était purifié que par simple distillation, je préparai le leukol avec un sel double de mercure, sur lequel nous allons revenir, en faisant passer dans la solution chlorhydrique de ce sel, de l'hydrogène sulfuré jusqu'à ce que tout le mercure en eut disparu; je l'évaporai et le soumis à la distillation. Le leukol, préparé de cette manière, ne différait de celui qui n'était que distillé, qu'en ce qu'il avait perdu toute espèce de coloration.

Cette huile incolore possède une odeur désagréable rappelant celle de l'essence d'amandes amères. Sa saveur est encore plus brûlante que celle du kyanol; elle ne se solidifie

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 252.

pas à — 20 degrés centigrades, et est bien moins volatile que le kyanol. Elle bout à 239 degrés centigrades; donc 57 degrés plus haut que cette base. Elle brûle avec une flamme brillante et fuligineuse; elle se résinifie à l'air. On ne peut la distiller sans qu'il reste dans la cornue un léger résidu jaune; c'est ce qui empêche de prendre la densité de la vapeur de ce corps.

Le leukol est plus pesant que le kyanol; son poids spécifique est de 1,081 à 10 degrés centigrades.

Le leukol est encore moins soluble dans l'eau que le kyanol; il y est plus soluble à chaud qu'à froid. L'éther l'enlève à sa solution aqueuse. Il se mêle en toutes proportious avec l'éther, l'alcool, l'hydrate d'oxyde de méthylène, l'acétone, l'aldélyde, le sulfure de carbone, et avec les huiles grasses et essentielles. Il produit de faibles nuages blancs lorsqu'on fait arriver de l'acide chlorhydrique au-dessus de lui, et n'exerce, comme le kyanol, de réaction alcaline que sur la matière colorante des dahlias; il agit, comme le kyanol, sur le soufre, le phosphore, l'arsenic, le camphre, la colophane, le copal et le caoutchouc : il en diffère en ce qu'il ne coagule pas l'albumine.

La force avec laquelle ce corps disperse et brise les rayons lumineux est remarquable; elle est beaucoup plus grande que celle du kyanol. Son coefficient de réfraction est 1°,645, c'est-à-dire absolument le même que celui du sulfure de carbone.

Le leukol est aussi mauvais conducteur de l'électricité. La déviation de l'aiguille du galvanomètre est encore plus petite avec lui qu'avec le kyanol.

La solution aqueuse du leukol tue les sangsues. Ayant injecté environ 0^{gr},5 de cette base, mêlée avec de l'eau, dans la gorge d'un lapin, il ne fut pas saisi de crampes continues comme lorsque je lui administrai du kyanol. Après avoir renversé convulsivement la tête, quelquefois en arrière, l'animal fut pris d'une prostration de forces totale

qui dura plusieurs heures. La pupille ne se dilata pas sensiblement : portée dans l'œil, l'huile en fit contracter la pupille. Le lapin était complétement rétabli dès le lendemain.

Le leukol diffère essentiellement du kyanol par sa réaction sur l'hypochlorite calcique et l'acide chromique, avec lesquels il ne produit pas de coloration bleue.

Le leukol produit, dans le sulfate cuivrique, un précipité bleu de ciel, ne changeant pas lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition. Les précipités formés par le leukol dans les sels ferrique et aluminique, ainsi que dans les chlorides mercurique, platinique, palladique, aurique, stannique et antimonique, ressemblent, par leur couleur et leurs propriétés, à ceux qu'y détermine le kyanol. Il trouble légèrement les sels de plomb et le sulfate ferreux, et produit, avec la solution de noix de galle, le précipité jaune-brun qui caractérise les bases organiques. Le leukol n'altère en rien la solution des autres réactifs.

(C). *Combinaisons du leukol.*

Le leukol se dissout facilement, et avec production de chaleur, dans tous les acides; mais ses sels ne cristallisent pas avec la grande facilité qui caractérise ceux de kyanol. Il ressemble, sous ce rapport, à la nicotine et à la conine. C'est de la dernière de ces bases qu'il se rapproche le plus par sa capacité de saturation.

L'odeur de la base disparaît totalement dans ses sels. Les alcalis fixes les décomposent et en séparent le leukol en un coagulum qui ne se change en huile limpide qu'au bout d'un certain temps. L'ammoniaque produit aussi cette même décomposition ; bien qu'à une température élevée, le leukol décompose les sels ammoniacaux avec la plus grande facilité. Quand on verse quelques gouttes de kyanol sur un sel sec de leukol, il s'en dégage aussitôt l'odeur de cette base, prouvant qu'il est décomposé, et que le kyanol

a des propriétés alcalines plus prononcées que le leukol, puisqu'il le déplace.

Sulfate de leukol.

Je n'ai pu retirer des cristaux soit d'un mélange d'acide sulfurique avec le leukol anhydre; soit des solutions aqueuses ou alcooliques de ce sel. Desséchée sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, la combinaison se prenait peu à peu en un sirop gluant. En versant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans la solution éthérée du leukol, le sel s'en sépare sous forme de liquide glutineux qui tombe au fond du vase. Abandonné à lui-même, et sans décanter l'éther dans une fiole bouchée, il prend peu à peu, au bout de quelques jours, une teinte cristalline. Après en avoir éloigné l'éther, et l'avoir redissous dans l'alcool absolu, je l'obtins un peu mieux cristallisé, mais peu propre à être analysé, à cause de sa grande déliquescence.

Oxalate de leukol.

Je n'ai de même pu avoir que difficilement des cristaux de ce sel, encore n'étaient-ils jamais de forme déterminée; ce qui diffère de ce qu'en dit Runge, qui regarde la facilité avec laquelle cristallise ce sel comme un des traits caractéristiques du leukol. Je ne l'ai jamais obtenu qu'en une masse graisseuse, confusément rayonnée, qui se formait brusquement aussitôt que la solution était évaporée au delà d'un certain point.

Cette masse cristalline se dissout, avec la plus grande facilité, dans l'éther, l'alcool et l'eau. Cette réaction peut donc être utilement employée à la séparation du kyanol d'avec le leukol; on n'a qu'à verser une solution alcoolique d'acide oxalique dans la solution éthérée ou alcoolique des bases brutes, pour qu'il s'en sépare, au bout de quelques heures, presque tout l'oxalate de kyanol en une masse cristalline blanche, tandis que tout le leukol reste en dissolu-

tion. Mes expériences diffèrent encore sur ce point de celles de Runge, qui prétend que c'est l'oxalate de leukol qui, en cristallisant, se sépare le premier du mélange des deux bases. Pour en retirer le leukol pur, on décompose par la potasse les eaux-mères du traitement par l'acide oxalique, et on les distille en changeant le récipient au moment où la liqueur qui passe ne bleuit plus par l'hypochlorite calcique.

Nitrate de leukol.

C'est, de tous les sels de leukol, celui qui cristallise le mieux. On le prépare en abandonnant à lui-même, sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, un mélange de leukol et d'acide nitrique étendu. Après quelque temps le sel se sépare de cette solution jaune d'ambre, en aiguilles entrelacées et concentriques, qu'on obtient blanches et pures en les pressant entre des doubles de papier joseph. Il est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool; il cristallise facilement dans le dernier. Il est insoluble dans l'éther. Exposé à l'air, il se colore rapidement en rouge sang. Chauffés avec précaution, ces cristaux fondent en un liquide transparent, qui, lorsqu'on élève la température, se change en un gaz incolore qui, en se refroidissant, couvre d'étoiles cristallines les parois du tube dans lequel on opère.

Chlorhydrate de leukol.

A peine peut-on l'obtenir cristallisé; le mélange destiné à produire ce sel se dessèche sous le récipient de la pompe pneumatique en un sirop épais. En faisant arriver du gaz acide chlorhydrique sec à la surface d'une solution de leukol dans l'éther, la nouvelle combinaison se sépare en gouttes qui, se déposant au fond du vase, s'y réunissent en un liquide lourd et gluant, qui, après un temps très-long, se prend enfin en une masse faiblement cristalline.

Chlorure de platine et de leukol.

Il se précipite au moment où on mêle une solution de chloride platinique avec celle du leukol dans l'acide chlorhydrique. Ce précipité cristallin possède une teinte orange un peu plus claire que celle de la combinaison correspondante du kyanol. Ce sel, qui est légèrement soluble dans l'eau, l'est peu dans l'alcool et l'éther; aussi le mélange des deux derniers est-il parfait pour laver ce sel. Ce chlorure se dissout aussi en petite quantité dans l'acide chlorhydrique. Les solutions aqueuse et chlorhydrique de ce sel, évaporées très-lentement, déposent des cristaux arrondis.

L'analyse du sel donne les chiffres qui suivent :

$1^{gr},0528$ de chlorure de leukol et de platine donnent $1^{gr},2377$ d'acide carbonique, $0^{gr},2445$ eau; $0^{gr},892$ de bichlorure de platine et de leukol donnent $1^{gr},120$ de chlorure d'argent.

Nous avons donné tout à l'heure les déterminations du platine. Ces nombres conduisent à la formule

$$Cl^2 H^2 C^{18} H^{16} N^2 + Cl^4 Pt;$$

ce qui fait en centièmes :

		Calculé.	Trouvé.
18 atomes de carbone....	1365,40	32,385	32,329
16 atomes d'hydrogène...	112,32	2,664	2,580
2 atomes d'azote........	177,04	4,99	"
6 atomes de chlore......	1327,95	31,495	30,964
1 atome de platine......	1233,50	29,257	"
	4216,21	100,000	29,268 29,110

Bichlorure de mercure et de leukol.

C'est un précipité blanc cristallin qu'on obtient en précipitant par le sublimé corrosif une solution alcoolique de leukol. Il faut se garder d'employer trop peu d'alcool pour cette préparation, parce que le sel s'attache alors sous forme de masse graisseuse aux parois du vase. Il ressemble, sous tous les rapports, à la combinaison correspondante du kya-

nol, dont il ne diffère qu'en ce qu'il ne se décompose pas lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau.

L'analyse de la combinaison desséchée à l'air me donna les résultats suivants :

$1^{gr},2503$ de bichlorure de mercure et de leukol = $1^{gr},2045$ d'acide carbonique : $0^{gr},6259$ de bichlorure de mercure et de leukol = $0^{gr},446$ de chlorure d'argent : $1^{gr},0875$ de bichlorure de mercure et de leukol = $0^{gr},5427$ de mercure. Ces nombres correspondent à la formule

$$C^{18}H^{16}N^{2} + 2(Cl^{2}Hg);$$

ou, en centièmes,

		Calculé.	Trouvé.
18 atomes de carbone.....	1365,40	26,988	26,492
16 atomes d'hydrogène....	99,83	1,973	"
2 atomes d'azote........	177,04	3,499	"
4 atomes de chlore......	885,30	17,500	17,568
2 atomes de mercure....	2531,65	50,040	49,903
	5059,22	100,000	

Le leukol forme, avec les chlorides stannique et antimonique, des sels doubles analogues à celui de mercure. On obtient le premier en mêlant du chloride stannique avec une solution de chlorhydrate de kyanol; c'est une huile jaune qui tombe au fond du vase, où elle se prend, après quelque temps, en une masse cristalline. Elle est peu soluble dans l'alcool. On prépare le sel antimonique en dissolvant dans l'acide chlorhydrique bouillant le précipité produit par le leukol dans le chloride antimonique ; il cristallise dans la solution lorsqu'elle se refroidit.

De tous les autres sels de leukol, je ne mentionnerai plus que le nitropicrate qui ressemble en tous points à celui de kyanol.

(D.) *Produits de la décomposition du leukol.*

Les produits de la décomposition de cette base n'offrent pas, à beaucoup près, au moins de prime abord, le même

intérêt que les nombreuses métamorphoses du kyanol. Je ne les ai pas étudiés bien attentivement jusqu'ici.

L'acide chromique dissous dans l'eau résinifie le leukol. Sec, il enflamme le leukol anhydre, tout aussi promptement que le kyanol. Au reste, la même réaction se présente avec la nicotine, la conine, la chinoléine et la sinnamine. J'étendis cette expérience à quelques bases solides, et trouvai que la naphtalidame, la thiosinnamine, la sinapoline, la cinchonine et la narcotine s'enflamment de même en présence de l'acide chromique sec, sous l'influence d'une chaleur très-douce. Au contraire, l'huile de moutarde, la benzine, la nitrobenzine, la nitronaphtalase et l'acide carbolique ne s'enflamment pas dans les mêmes circonstances, même lorsqu'ils avaient été chauffés auparavant.

En traitant le leukol, comme nous l'avons fait pour le kyanol, avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, la liqueur se couvre rapidement d'une couche d'huile orange, qui, en se refroidissant, se change en une masse gluante, tout à fait insoluble dans l'eau. Ce corps se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud, et ne s'en sépare pas par refroidissement en cristaux, mais bien complétement amorphe. Il ne produit pas d'acide carbazotique, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique.

En faisant passer un courant de chlore à travers le leukol, il se change à l'instant en une résine noire, en s'échauffant beaucoup et dégageant de l'acide chlorhydrique.

Le corps qu'on obtient en faisant agir le brome sur le leukol et ses sels paraît être de la même nature. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, d'où il se précipite amorphe par le refroidissement.

L'iode se dissout dans le leukol, mais sans y déterminer la formation de cristaux.

L'acide nitrique, même fumant, n'attaque le leukol qu'avec beaucoup de lenteur. Après avoir cohobé jusqu'à cinq fois l'acide nitrique distillé, la potasse séparait encore

des résidus la plus grande partie de la base non altérée. Sous l'influence longtemps prolongée d'un grand excès d'acide nitrique, l'huile se change enfin en une masse brune, qu'on peut tirer à chaud, en longs fils; tandis qu'à froid, elle constitue une résine cassante. Elle est amère et se dissout facilement dans la potasse; ce n'est pas de l'acide nitropicrique.

L'hypermangate potassique décompose le leukol, comme le kyanol, en acide oxalique et ammoniaque.

Le potassium se dissout aussi de même dans le leukol avec dégagement d'hydrogène, mais sans odeur de combinaison colorée. Chauffé dans une atmosphère de leukol, ce métal produit du cyanure de potassium.

J'étais curieux de savoir ce que devenaient les autres éléments et la base dans cette décomposition.

Afin de faire cette expérience sur une plus grande échelle, je fis passer un courant de vapeur de cette huile sur une couche de laiton carbonisé, avec laquelle je pensais remplacer le potassium. Il se forma quelque peu de cyanure de potassium; cependant la plus grande partie du leukol passa sans être altérée.

Le caractère le plus saillant de cette base est la manière dont elle résiste, sans se décomposer, à une chaleur même très-élevée; ce qui ne surprend pas lorsqu'on sait sous quelle énorme chaleur cette huile se forme dans les appareils distillatoires des fabriques de gaz. On peut faire passer le leukol au rouge sur de la chaux vive, sans qu'il se décompose.

Toutes incomplètes qu'elles soient, les expériences que nous venons de rapporter n'en prouvent pas moins que le leukol appartient à une tout autre série que le kyanol. Une étude suivie de ce corps est nécessaire pour nous faire connaître avec quelles substances le leukol possède le plus d'analogie.

Je termine ici ce Mémoire par l'expression de ma recon-

naissance la plus vive envers mon maître, M. le professeur Liebig, dans le laboratoire duquel j'ai fait ce travail, et dont les bons et utiles conseils ne m'ont pas abandonné un seul instant.

MÉMOIRE SUR L'ACIDE SULFOCAMPHORIQUE;

PAR M. PHILIPPE WALTER.

(Lu à l'Académie des Sciences le 24 juillet 1843.)

L'acide sulfurique est de tous les composés inorganiques un des plus remarquables par sa manière d'agir sur les corps organiques. L'action qu'il exerce sur ces corps produit des phénomènes des plus variés et dont l'étude a enrichi la science de faits d'une haute importance. Ainsi, les transformations de l'alcool en éther, de l'amidon en sucre par l'acide sulfurique, ont conduit à admettre l'existence d'une nouvelle force, la force du contact ou force catalytique, dont l'existence est soutenue par deux chimistes illustres, MM. Berzelius et Mitscherlich.

En faisant varier l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, on produit l'acide sulfovinique ou l'acide sulfoéthérique, combinaison dans laquelle l'acide sulfurique est uni à l'éther et complétement masqué.

L'acide sulfurique, en agissant sur quelques corps organiques, en élimine une certaine quantité d'oxygène et d'hydrogène à l'état d'eau, et s'unit aux éléments restants de la substance organique pour former un acide particulier; ainsi, en agissant sur l'indigo, il en élimine 1 atome d'eau, et avec les éléments restants il forme de l'acide sulfindylique, dans lequel les réactifs ne décèlent plus la présence de l'acide sulfurique.

Ailleurs, en agissant sur quelques acides organiques, il forme de l'eau aux dépens de son oxygène et aux dépens

de l'hydrogène de la substance, se combine aux éléments restants de l'acide organique et forme un nouvel acide, dans lequel on ne peut plus constater la présence de l'acide sulfurique par les réactifs; ainsi, 2 atomes d'acide sulfurique, en agissant sur 1 atome d'acide benzoïque, forment 1 atome d'eau, et les éléments restants de l'acide sulfurique, en s'unissant aux éléments restants de l'acide benzoïque, forment de l'acide sulfobenzoïque qui sature 2 atomes des bases.

Dans son action sur quelques huiles essentielles, il élimine tout leur oxygène et une partie de leur hydrogène à l'état d'eau, et met en liberté des hydrogènes carbonés; l'essence de menthe cristallisée, l'essence de cèdre concrète, traitées par l'acide sulfurique concentré, se décomposent en eau qui s'unit à l'acide sulfurique, et en menthène ou cédrène, qui viennent surnager l'eau acidulée.

En traitant quelques hydrogènes carbonés par l'acide sulfurique fumant, 2 équivalents d'acide cèdent 1 équivalent de leur oxygène à 1 équivalent d'hydrogène de l'hydrogène carboné, et les éléments restants de deux corps qui ont réagi l'un sur l'autre s'unissent et forment un acide particulier; ainsi, en traitant la benzine par l'acide sulfurique fumant, on obtient l'acide benzosulfurique.

Ce n'est pas sans dessein que j'ai parcouru rapidement ces diverses actions de l'acide sulfurique sur les corps organiques, mon intention est de faire mieux ressortir par cette comparaison en quoi diffère l'action de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique anhydre, action que j'ai étudiée déjà en partie dans un précédent Mémoire, où j'ai décrit quelques sels de cet acide, principalement les sels de baryte et de plomb. Mais depuis cette époque, le changement du poids atomique du carbone introduit par l'illustre M. Dumas, les critiques dont mon Mémoire a été l'objet, ont rendu nécessaire une révision de ce que j'avais fait, que j'avais même présenté comme non achevé. Ce n'est pas le

complément d'un travail, mais un travail neuf, pénible, et qui a exigé beaucoup de temps et de soins, que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie; mais ayant reconnu que l'acide sulfurique élimine une portion du carbone de l'acide camphorique, ayant ainsi trouvé une action nouvelle de l'acide sulfurique sur les corps organiques, action où l'acide sulfurique se porte sur le carbone de préférence à l'hydrogène, ce qui donne le premier exemple d'un corps organique qui soit attaqué dans les parties qui ont été regardées jusqu'ici comme les plus fixes, j'ai tenu à honneur d'amener ce travail au point de ne laisser aucun doute à ce sujet dans l'esprit des chimistes.

La préparation de l'acide sulfocamphorique est longue et pénible, à cause des nombreuses cristallisations qu'il faut lui faire subir pour l'obtenir pur et incolore. Il est indifférent d'employer l'acide sulfurique ordinaire, l'acide sulfurique de Nordhausen ou l'acide sulfurique anhydre; le produit principal qui résulte de l'action de ces différentes variétés de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique est toujours de l'acide sulfocamphorique; cependant l'acide sulfurique ordinaire est préférable, parce que l'acide sulfurique de Nordhausen et l'acide sulfurique anhydre donnent en outre en bien plus grande quantité naissance à des produits d'altération qui rendent la purification de l'acide sulfocamphorique plus difficile.

Si dans une capsule en platine qu'on remplit à moitié d'acide sulfurique, on introduit dans cet acide, par petites portions, de l'acide camphorique anhydre, réduit en poudre très-fine et qu'on remue continuellement, l'acide camphorique se dissout, et la dissolution reste parfaitement limpide : il est convenable de laisser l'acide sulfurique en grand excès.

Si l'on fait usage de l'acide sulfurique de Nordhausen ou de l'acide sulfurique anhydre, on remarque un dégagement d'acide sulfureux; mais j'attribue ce dégagement de l'acide

sulfureux, pour la majeure partie, en ce que les variétés précitées de l'acide sulfurique en sont rarement exemptes; la dissolution n'est pas non plus incolore si l'on se sert de ces acides, mais prend une coloration jaune paille avec le premier, et brune avec le second, coloration qui gagne d'intensité dans la suite de l'opération.

Si l'on étend ce mélange des deux acides de beaucoup d'eau, l'acide camphorique anhydre étant peu soluble dans l'eau, se précipite en entier, ce qui prouve que c'est une simple dissolution d'acide camphorique anhydre dans l'acide sulfurique, et montre en même temps que l'acide sulfurique n'a encore exercé aucune réaction.

Mais si l'on vient à chauffer ce mélange avec précaution, on remarque qu'entre 45 à 50 degrés centigrades, la surface commence à se couvrir de bulles, et à 65 degrés centigrades un dégagement rapide et considérable de gaz se manifeste; ce dégagement devient même si tumultueux, qu'on est obligé d'ôter de temps en temps la capsule de dessus le bain-marie, pour éviter que le mélange ne déborde.

Ce gaz est incolore; enflammé, il brûle avec une flamme bleue particulière à l'oxyde de carbone.

Il était nécessaire de constater la nature de ce gaz, et surtout de montrer qu'avec ce gaz il ne se dégage pas d'autres gaz, principalement de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique. Pour faire cette expérience, j'ai placé dans une cornue munie d'un tube recourbé quelques grammes d'acide camphorique anhydre, et j'ai versé par dessus un grand excès d'acide sulfurique ordinaire, j'ai chauffé au bain-marie, et j'ai recueilli le gaz sous une cloche rempli de mercure et placé dans une cuve à mercure. Le dégagement terminé, j'ai mis le gaz en contact avec une dissolution très-concentrée de potasse caustique, mais au bout de plusieurs jours, le niveau de mercure n'a pas subi de changement. Cette expérience exclut donc la présence de l'acide sulfureux ou de l'acide carbonique; répétée plu-

sieurs fois, elle a donné le même résultat en ce qui concerne l'absence de ces gaz, mais les quantités d'oxyde de carbone varient; cela dépend évidemment de la formation plus ou moins grande des produits accidentels; il est rare qu'une réaction organique n'en soit accompagnée.

Pour terminer la préparation, on continue à chauffer le mélange au bain-marie, en remuant continuellement pour faciliter le dégagement de l'oxyde de carbone, ce qui n'arrive d'une manière à peu près complète qu'au bout d'une heure; le liquide a pris alors une teinte brune. On l'étend de beaucoup d'eau en le versant dans une capsule remplie d'eau, cette dissolution aqueuse présente le plus souvent une coloration verte, quelquefois brune. Il faut l'abandonner au repos au moins pendant vingt-quatre heures, et mieux pendant quelques jours; l'acide camphorique anhydre non attaqué se dépose, et en même temps une matière verte, produit de l'altération, et qui colorait en vert la dissolution aqueuse. On sépare ces corps par le filtre, et on porte le liquide filtré dans le vide au-dessus d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré. Au bout de quelque temps de séjour, de un ou deux jours, si on a soin de changer l'acide sulfurique devenu trop aqueux, on remarque un dépôt de cristaux qui quelquefois ont quelques millimètres de longueur, et qui souvent sont colorés en vert, de sorte qu'on croirait avoir affaire à un sel de cuivre. Cette coloration est due à cette matière verte de l'altération qui n'a pas eu le temps de se précipiter complétement avant qu'on ait mis la dissolution dans le vide.

On jette ces cristaux dans un entonnoir dont le fond est rempli d'amiante ou de verre grossièrement concassé pour les faire égoutter; ensuite on les jette sur quelques feuilles de papier à filtrer, qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'elles ne s'imbibent plus; on écrase les cristaux pour exprimer l'acide sulfurique dont ils sont imprégnés; enfin on les dissout dans

l'alcool très-concentré, et on les abandonne à une évaporation spontanée.

Les cristaux provenant de la dissolution alcoolique sont exprimés de nouveau dans du papier à filtrer, redissous dans l'alcool, et ces opérations sont renouvelées jusqu'à ce que l'on obtienne des cristaux à peu près incolores. On les dissout alors dans l'eau, on filtre la dissolution acide pour la débarrasser des petits débris de papier qui se sont détachés du papier quand on y comprimait les cristaux, et on la porte au bain-marie où on la laisse jusqu'au moment de la concentration convenable pour la cristallisation; on laisse égoutter les cristaux, et on les laisse se dessécher à l'air en les plaçant sur du papier à filtre.

Les cristaux ainsi obtenus furent soumis à l'analyse.

I. $0^{gr},3005$ de ces cristaux brûlés avec l'oxyde de cuivre, et la combustion terminée par un courant d'oxygène, ont donné 0,417 d'acide carbonique et 0,191 d'eau;

II. $0^{gr},35$ d'une autre préparation ont donné 0,486 d'acide carbonique, et 0,222 d'eau;

III. $0^{gr},3235$ d'une préparation au moyen de l'acide sulfurique anhydre ont donné 0,45 d'acide carbonique, et 0,209 d'eau;

IV. $0^{gr},402$ broyés longtemps avec le chromate de plomb, et brûlés pour avoir exactement le carbone, ont donné 0,555 d'acide carbonique;

V. $0^{gr},3$ brûlés au moyen de l'oxyde de cuivre, en négligeant l'acide carbonique et dosant avec précision l'hydrogène, ont donné 0,187 d'eau: j'ai pris la précaution de placer dans ces analyses et dans toutes les autres qui vont suivre, un tube rempli de peroxyde de plomb entre le tube à chlorure de calcium et l'appareil à potasse, pour retenir, s'il y a lieu, les vapeurs d'acide sulfureux : les analyses sont calculées avec le nouveau poids atomique du carbone;

VI. $0^{gr},35$ brûlés avec 4 grammes de nitre et 4 grammes de carbonate de potasse dans un creuset de platine, la masse fondue traitée par l'eau, saturée par l'acide chlorhydrique et la dissolution précipitée par le chlorure de barium, ont donné 0,285 de sulfate de baryte;

VII. $0^{gr},45$ d'une nouvelle préparation, traités de la même manière, ont donné 0,366 de sulfate de baryte.

En résumé, on a donc eu par ces expériences :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII
Carbone.......	37,80	37,86	37,93	37,8	"	"	"
Hydrogène.....	7,06	7,04	7,17	"	6,91	"	"
Soufre........	"	"	"	"	"	11,22	11,21
Oxygène	"	"	"	"	"	"	"

Ces résultats nous conduisent à la formule brute

		Calculé.	Trouvé.
C^{18}.......	675,0	37,47	37,82
H^{20}.......	125,0	6,94	7,02
S.........	201,1	11,16	11,21
O^{8}........	800,0	44,43	43,95
	1801,1	100,00	100,00

D'où l'on peut déduire la formule rationnelle

$$C^{18}H^{14}O^{3}SO^{2} + 3H^{2}O.$$

Ceci posé, nous pouvons facilement expliquer la réaction qu'exerce l'acide sulfurique ordinaire sur l'acide camphorique anhydre. On sait que la formule de l'acide camphorique anhydre s'exprime par $C^{20}H^{14}O^{3}$. Une analyse que j'ai faite de l'acide camphorique anhydre, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, confirme cette formule.

En effet, 0gr,223 de matière ont donné 0gr,536 d'acide carbonique et 0gr,159 d'eau.

Ce qui donne en centièmes

		Calculé.	Trouvé.
C^{20}......	750,0	65,9	65,5
H^{14}.......	87,5	7,7	7,9
O^{3}.......	300,0	26,4	26,6
	1137,5	100,0	100,0

L'acide sulfurique, en agissant donc sur l'acide camphorique anhydre à l'aide d'une température peu élevée, lui cède 1 équivalent d'oxygène, qui s'unit à 1 équivalent de carbone pour former de l'oxyde de carbone qui se dégage, et lui-même vient se substituer à l'état d'acide sulfureux à la place de cet équivalent de carbone enlevé pour donner

naissance à un nouvel acide, que j'appelle *acide sulfocamphorique*, et qui pour cristalliser s'empare de 3 équivalents d'eau.

Le caractère le plus saillant de cet acide est sans contredit celui que le soufre s'y trouve à l'état d'acide sulfureux, ou au moins qu'il présente dans sa composition les éléments de cet acide, tandis que dans les acides qui prennent naissance par la réaction de l'acide sulfurique sur les corps organiques, le soufre se trouve ordinairement à l'état d'acide hyposulfurique. Ces acides appartiennent tous à la classe des acides bibasiques, tandis que l'acide sulfocamphorique paraît être un acide monobasique. L'acide camphorique anhydre, en perdant du carbone et gagnant de l'acide sulfureux, ne change pas de capacité de saturation. Mais l'acide sulfocamphorique se distingue de l'acide camphorique anhydre, en ce qu'il n'existe pas à l'état anhydre, qu'il est extrêmement soluble dans l'eau et qu'il forme des sels solubles avec les bases avec lesquelles l'acide camphorique anhydre forme des sels insolubles.

L'acide sulfocamphorique, placé dans le vide au-dessus d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré perd 2 équivalents d'eau. En effet, $1^{gr},9$ de l'acide cristallisé, ne pesait plus, après un séjour de quarante-huit heures dans le vide, que $1^{gr},66$, il a donc perdu $0^{gr},238$ ou 12,5 pour 100. Le calcul, en supposant la perte de 2 équivalents d'eau, donne 12,49 pour 100.

Avant d'avoir trouvé le mode de préparation de l'acide sulfocamphorique décrit plus haut, je l'ai préparé en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, ou le sel de baryte par l'acide sulfurique, mais il m'était impossible d'obtenir un acide parfaitement sec et d'une composition constante. J'ai cru que l'acide se décomposait tant par l'évaporation que par un séjour dans le vide, parce que sa dissolution troublait les sels de baryte, mais il n'en pas ainsi; on peut évaporer une dissolution aqueuse de l'acide au

bain-marie sans risquer de la décomposer, on peut l'évaporer dans le vide, mais alors on obtiendra l'acide sulfocamphorique à 1 équivalent d'eau ; la raison pour laquelle l'acide troublait les sels de baryte, est que mes sels de baryte et de plomb, par le mode de préparation que j'ai employé alors, n'étaient pas tout à fait purs, ils étaient accompagnés d'une matière altérée qui contenait de l'acide sulfurique en petite quantité ; cette matière altérée n'influait pas sur l'analyse des sels, mais influait, s'étant toute concentrée dans la dissolution acide, sur l'analyse de l'acide obtenu de cette dissolution.

L'acide sulfocamphorique perd pendant son séjour dans le vide, sa texture cristalline. Pour contrôler cette perte de 2 équivalents d'eau, je l'ai soumis à l'analyse.

I. 0gr,3525 brûlés avec l'oxyde de cuivre, en dégageant à la fin de l'opération un courant d'oxygène, ont donné 0,556 d'acide carbonique et 0,204 d'eau ;

II. 0gr,4 brûlés avec 4 grammes de nitre et 4 grammes de carbonate de potasse dans un creuset de platine, la masse fondue traitée par l'eau saturée par l'acide chlorhydrique, précipité par le chlorure de barium, ont donné 0,371 de sulfate de baryte.

C'est-à-dire, en ramenant en centièmes,

Carbone......	43,01
Hydrogène....	6,42
Soufre........	12,78
Oxygène......	37,79

La formule $C^{18}H^{14}O^{3}SO^{2} + H^{2}O$ donne

C^{18}........	675,0	42,82
H^{16}........	100,0	6,34
S.	201,1	12,75
O^{6}.	600,0	38,09
	1576,1	100,00

On ne peut pas débarrasser l'acide de cet équivalent d'eau par la chaleur. L'acide à 3 équivalents d'eau perd bien par la chaleur 2 équivalents d'eau, mais retient jusqu'à décom-

position son troisième équivalent, qu'il ne perd que quand on veut le combiner aux bases.

L'acide sulfocamphorique à 3 équivalents d'eau cristallise en prismes à six pans; il est incolore, sa saveur est très-acide et agace les dents, il est extrêmement soluble dans l'eau. Si l'on jette de petites lames de cristaux sur l'eau, elles se dissolvent presque instantanément avec un mouvement très-rapide de va et vient. L'acide à 1 équivalent d'eau se dissout dans l'eau encore plus vite et avec un mouvement plus rapide; il est très-soluble dans l'alcool ordinaire et l'alcool absolu; soluble dans l'éther, insoluble dans l'essence de térébenthine à froid, et très-peu soluble à chaud, insoluble dans le sulfure de carbone à chaud et à froid. Chauffé sur une lame de platine, il perd son eau de cristallisation, fond et se colore en rouge; chauffé davantage, il noircit, se décompose complétement en dégageant d'abondantes vapeurs blanches, et disparaît sans laisser aucun résidu.

Ne pouvant pas sacrifier des quantités considérables d'acide, et désirant fixer au moins d'une manière approximative son point de fusion, j'ai placé quelques cristaux sur du mercure renfermé dans un petit creuset de porcelaine, j'ai chauffé le bain de mercure, et j'ai remué avec un thermomètre pour égaliser la température. Plusieurs expériences m'ont démontré que ce point de fusion tombe entre 160 et 165 degrés centigrades, mais il est suivi, comme je l'ai déjà mentionné plus haut, d'une décomposition immédiate. L'acide azotique le dissout à froid, mais lentement; bouillant, il le dissout promptement sans l'attaquer, sans répandre de fumées rutilantes. L'acide nitreux nitrique le dissout à froid; l'acide chlorhydrique le dissout peu à froid, un peu plus à chaud.

Nous avons vu par la méthode de préparation, qu'il est soluble dans l'acide sulfurique à une température peu élevée; à froid, il est peu soluble. Si l'on vient à porter la dis-

solution de l'acide sulfocamphorique dans l'acide sulfurique à une température plus élevée, elle prend d'abord une teinte rouge, qui passe peu à peu, en élevant la température, au noir, et devient près du point d'ébullition du mélange, d'un noir intense, mais alors l'acide sulfocamphorique est décomposé, et un abondant dégagement d'acide sulfureux se manifeste. Mis en contact avec l'acide sulfurique anhydre, il donne une dissolution d'un rouge de sang; l'acide sulfurique anhydre, en s'emparant de son eau de cristallisation et de son eau de constitution, le décompose en partie.

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution aqueuse de l'acide, il se produit un corps oléagineux visqueux qui gagne le fond du vase. Ce corps n'est plus soluble dans l'eau; enflammé, il brûle avec la flamme verte caractéristique, qui dénote la présence du chlore dans la constitution d'un corps. Cette réaction mérite un examen approfondi. Le brome l'attaque avec dégagement des vapeurs blanches d'acide bromhydrique, et le change en un corps contenant du brome et plus pesant que l'eau; broyé avec l'iode, il n'est pas attaqué.

Sulfocamphorate de potasse.

Si l'on essaye de préparer ce sel en saturant une dissolution aqueuse d'acide sulfocamphorique par une dissolution aqueuse de potasse caustique, si l'on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée, on remarque que le haut du vase présente une cristallisation en forme de choux-fleurs, tandis que le fond présente une cristallisation en aiguilles; ce fait démontre que le sel neutre formé se décompose en un sel acide et un sel basique. En effet, le sel cristallisé en choux-fleurs rougit le papier de tournesol, le sel qui tapisse le fond du vase brunit le papier de curcuma. Quelques analyses exécutées sur ces espèces de sels ont confirmé l'opinion énoncée.

J'ai essayé plusieurs méthodes pour préparer le sel neutre, voici celle qui m'a réussi le mieux et qui donne un sel neutre d'une composition constante : On dissout l'acide sulfocamphorique dans l'alcool absolu ou l'alcool très-concentré, et l'on sature cette dissolution alcoolique par une dissolution alcoolique de potasse caustique; au moment où l'on approche du point de saturation, le sulfocamphorate se précipite en aiguilles fines et se prend en masse. On le jette sur un filtre, et on le lave avec un peu d'alcool, si l'on a dépassé le point de saturation, pour le débarrasser de l'excès de potasse caustique. On l'exprime dans du papier à filtrer, on le dessèche à l'air et on finit la dessiccation dans le vide. Il est alors propre à l'analyse.

On ne peut se servir de l'oxyde de cuivre pour déterminer le carbone. Si on fait usage de l'oxyde de cuivre, on ne réussit pas à brûler complétement le carbone, même en employant à la fin de l'opération un courant d'oxygène; on a toujours une perte de carbone d'au moins 1 pour 100 et quelquefois même davantage. La combustion ne s'accomplit bien qu'avec le chromate de plomb, et encore faut-il prendre la précaution de broyer le sel avec le chromate de plomb pendant une demi-heure ou trois quarts d'heure pour avoir un mélange bien intime. Mais comme par un broyage si longtemps prolongé le chromate de plomb en poudre attire l'humidité, il faut soit placer le mélange dans le vide pour l'en priver, soit exécuter une seconde combustion avec l'oxyde de cuivre pour doser séparément l'hydrogène.

Pour doser le soufre, on a brûlé le sel avec un mélange de carbonate de potasse et de nitre, en opérant dans un creuset de platine; le résidu fut traité par l'eau, saturé par l'acide chlorhydrique, et précipité par le chlorure de barium.

Pour déterminer la potasse, on a calciné le sel dans un creuset de platine jusqu'à ce qu'il fût charbonné. Le résidu

arrosé d'acide sulfurique et d'acide nitrique a été soumis à une nouvelle calcination, et cette opération fut répétée jusqu'à ce que le sulfate de potasse restant fût incolore. On a terminé par une dernière calcination dans une atmosphère de carbonate d'ammoniaque, pour priver le sel de l'excès d'acide sulfurique, qui lui adhère très-fortement.

I. 0gr,4 brûlés avec le chromate de plomb, ont donné 0,479 d'acide carbonique, et 0,16 d'eau ;

II. 0gr,35 brûlés avec l'oxyde de cuivre pour doser seulement l'hydrogène, ont donné 0,134 d'eau ;

III. 0gr,3955 brûlés avec 4 grammes de carbonate de potasse et 4 grammes de nitre, et le résidu traité convenablement, ont fourni 0,283 de sulfate de baryte :

IV. 0gr,305 calcinés ont donné 0,1615 de sulfate de potasse, qui, dissous dans l'eau, s'est montré exactement neutre ;

V. 0gr,3065 d'une autre préparation ont donné 0,1625 de sulfate de potasse parfaitement neutre.

On a donc obtenu pour 100 :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	32,65	"	"	"	"
Hydrogène....	4,44	4,26	"	"	"
Soufre.......	"	"	9,87	"	"
Oxygène......	"	"	"	"	"
Potasse......	"	"	"	28,64	28,66

Si l'on calcule la composition du sulfocamphorate d'après la formule

$$C^{18}H^{14}O^{3}SO^{2} + KO,$$

on a

		Calculé.	Trouvé.
C^{18}.....	675,0	32,90	32,65
H^{14}.....	87,5	4,26	4,35
S.......	201,1	9,80	9,87
O^{5}......	500,0	24,39	24,48
KO.....	587,9	28,65	28,65
	2051,4	100,00	100,00

L'analyse calculée et l'analyse trouvée s'accordent parfaitement entre elles.

Le sulfocamphorate de potasse ne contient donc pas d'eau de cristallisation, et la potasse, en s'unissant à l'acide sulfocamphorique cristallisé, en élimine 2 équivalents d'eau et en remplace 1 équivalent.

Ce sel est incolore, il cristallise en aiguilles très-fines; sa saveur est très-piquante et produit une sensation de froid, qui a du reste quelque analogie avec la saveur du sulfate de magnésie; sa réaction est neutre, il est très-soluble dans l'eau et s'y dissout rapidement avec un mouvement pareil à celui que produit l'acide sulfocamphorique quand on le dissout dans l'eau; il est peu soluble dans l'alcool ordinaire, moins encore dans l'alcool absolu, et très-peu dans l'éther.

Sulfocamphorate d'ammoniaque.

Ce sel se prépare en sursaturant une dissolution concentrée d'acide sulfocamphorique par l'ammoniaque. Si on évapore cette dissolution saline dans le vide, la presque totalité d'ammoniaque s'en va, il faut donc l'abandonner à une évaporation spontanée, mais même par ce moyen il est difficile d'obtenir un sel d'une composition constante. Il y a peu d'affinité entre l'acide sulfocamphorique et l'ammoniaque.

Soumis à l'analyse, il m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},3$ brûlés avec l'oxyde de cuivre, en dégageant à la fin de l'opération un courant d'oxygène, ont donné 0,39 d'acide carbonique et 0,211 d'eau ;

II. $0^{gr},302$ d'une autre préparation ont donné 0,395 d'acide carbonique, et 0,205 d'eau ;

III. $0^{gr},332$ brûlés dans un creuset de platine avec 4 grammes de carbonate de potasse et 4 grammes de sel de nitre, ont donné 0,293 de sulfate de baryte ;

IV. $0^{gr},5$ brûlés avec l'oxyde de cuivre ont donné $37^{c.c.},4$ d'azote à zéro degré et $0^{m},76$.

Ces résultats donnent en centièmes

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	35,45	35,66	"	"
Hydrogène...	7,80	7,53	"	"
Soufre.......	"	"	10,58	"
Azote.......	"	"	"	9,47
Oxygène.....	"	"	"	"

Ces données s'accordent avec la formule

$$C^{18} H^{14} O^{3} SO^{3} Az^{2} H^{6} + H^{4} O^{2}.$$

On a, en effet,

		Calculé.	Trouvé.
C^{18}.........	675,0	35,4	35,5
H^{24}.........	150,0	7,8	7,7
S	201,1	10,5	10,5
Az^{2}.........	177,0	9,3	9,4
O^{7}..........	700,0	37,0	36,9
	1903,1	100,0	100,0

Le sulfocamphorate d'ammoniaque cristallise donc avec 2 équivalents d'eau. Trois préparations m'ont donné les mêmes résultats; mais d'autres préparations ont présenté dans le dosage du carbone une différence de 1 pour 100 en plus ou en moins; mais même en prenant en considération ce désaccord, il est difficile d'assigner au sulfocamphorate d'ammoniaque une autre formule que celle indiquée plus haut.

Ce sel cristallise en cristaux groupés en étoiles, sa saveur est âcre et piquante, il est très-soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool; il rougit le papier de tournesol.

Sulfocamphorate de baryte.

C'est le sel par lequel j'ai commencé l'étude de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique anhydre. Dans le temps, j'ai préparé le sulfocamphorate de baryte en saturant le mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfocamphorique étendu d'eau par le carbonate de baryte; le sulfate de baryte se précipite, et le sulfocamphorate de baryte reste en dissolution. Mais cette dissolution est souillée

des matières solubles altérées qui ont pris naissance dans la réaction. En évaporant cette dissolution au bain-marie ou dans le vide, on obtenait le sulfocamphorate de baryte plus ou moins coloré en jaune plus ou moins pur.

Pour préparer le sel, il faut saturer une dissolution aqueuse d'acide avec du carbonate de baryte; on peut aider la réaction en chauffant le tout. En évaporant la dissolution saline, soit au bain-marie, soit dans le vide, soit spontanément, on obtient le sulfocamphorate de baryte sous l'aspect d'une masse gommeuse incolore, ou très-légèrement colorée en jaune. On le réduit en poudre, et on le dessèche complétement avant de le soumettre à l'analyse, soit dans le vide, soit dans un courant d'air sec dans l'appareil de M. Liebig, en chauffant à 120 ou 130 degrés centigrades.

Pour déterminer le carbone, il faut recourir à l'emploi du chromate de plomb, et ne pas négliger la précaution que j'ai indiquée dans le dosage du carbone du sulfocamphorate de potasse. Le mélange effectué, on le place avant la combustion dans le vide, pour le débarrasser de l'humidité qu'attire le chromate de plomb, à l'instar de toutes les poudres.

Le dosage du soufre m'a présenté, tant dans le sel de baryte que dans l'acide et dans les autres sels, de très-grandes difficultés. J'obtenais deux à trois fois pour cent, et quelquefois même plus de sulfate de baryte que ne l'exigeaient les formules. J'étais sur le point d'étudier à quoi il fallait attribuer ce désaccord dans le dosage du soufre qui se montrait même dans les substances provenant de la même préparation, quand parut le Mémoire sur l'affinité de l'illustre chimiste de Berlin, dans lequel il prouve que toutes les fois que l'on précipite le sulfate de baryte en présence de nitrate de soude, le sulfate de baryte entraîne avec lui une certaine quantité de nitrate de soude qu'on ne peut pas lui enlever par les lavages, et dont on ne réussit à le débarrasser qu'en calcinant le sulfate de baryte et le lavant ensuite. C'est pour-

quoi il conseille de brûler les substances organiques contenant du soufre, avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse, le sulfate de baryte n'entraînant pas le nitrate de potasse. Je m'étais toujours servi du carbonate de soude, que l'on peut se procurer plus facilement pur que le carbonate de potasse. En conséquence du Mémoire précité, j'ai fait usage du carbonate de potasse, mais le sulfate de baryte obtenu présentait encore un poids de 1 à 2 pour 100 plus considérable que ne le demandaient mes formules. Traitée après la calcination par l'eau, la dissolution aqueuse accusait une réaction fortement alcaline; il était donc évident pour moi que le sulfate de baryte entraîne aussi, dans certaines conditions, du nitrate de potasse. Je n'ai réussi à avoir un résultat constant qu'en traitant le sulfate de baryte calciné par l'eau bouillante chargée d'acide chlorhydrique.

Par ce moyen on le débarrasse de la potasse qui le souille, et après quelques lavages, une dessiccation et une calcination, on obtient le sulfate de baryte pur.

Quand on brûle le sulfocamphorate de baryte avec du nitre et du carbonate de potasse, que l'on traite la masse fondue par l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique; si après avoir séparé le sulfate de baryte par un filtre, on ajoute une dissolution de chlorure de barium, on n'obtient plus de précipité de sulfate de baryte. On a prétendu le contraire, et de là on a tiré l'induction que le sulfocamphorate de baryte contient plus de 1 équivalent de soufre pour 1 équivalent de baryte. Si un précipité se forme, c'est un indice que le sulfocamphorate de baryte est impur, qu'il est souillé de la matière altérée qui prend naissance dans la réaction, et qui paraît être assez riche en soufre. Mais même alors quand j'ai préparé le sel en saturant le mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfocamphorique par le carbonate de baryte, le sulfocamphorate de baryte obtenu, traité par la manière indiquée, ne fut pas troublé par

l'addition d'un sel de baryte, ou s'il produisit un dépôt, celui-ci fut à peine appréciable.

Pour doser la baryte, on calcine le sel dans un creuset de platine, en l'arrosant préalablement avec quelques gouttes d'alcool et d'acide sulfurique; le résidu charbonné est traité par l'acide sulfurique et l'acide azotique, et de nouveau calciné. On répète ces opérations jusqu'à ce que l'on obtienne un sulfate de baryte parfaitement incolore.

I. $0^{gr},436$ brûlés avec du chromate de plomb, ont donné 0,453 d'acide carbonique, et 0,144 d'eau;

II. $0^{gr},43$ d'une autre préparation ont donné 0,449 d'acide carbonique, et 0,14 d'eau;

III. $0^{gr},5$ brûlés avec du nitre et du carbonate de potasse, et le résidu traité convenablement, ont donné 0,3 de sulfate de baryte;

IV. $1^{gr},97$ d'une autre préparation ont donné 1,187 de sulfate de baryte;

V. $0^{gr},5035$ calcinés, traités par l'acide sulfurique et l'acide azotique à plusieurs reprises et recalcinés, ont fourni 0,306 de sulfate de baryte;

VI. $0^{gr},485$ d'une autre préparation ont donné 0,29 de sulfate de baryte.

Ces analyses donnent en définitive :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone....	28,33	28,47	"	"	"	"
Hydrogène..	3,66	3,61	"	"	"	"
Soufre......	"	"	8,27	8,31	"	"
Oxygène....	"	"	"	"	"	"
Baryte......	"	"	"	"	39,83	39,18

En calculant la composition du sulfocamphorate de baryte d'après la formule

$$C^{11}H^{14}O^{5}SO^{2} + BO,$$

on a

		Calculé.	Trouvé.
C^{11}.....	675,0	27,88	28,35
H^{14}.....	87,5	3,61	3,63
S.......	201,1	8,30	8,29
O^{5}.....	500,0	20,68	20,23
BO.....	956,8	39,53	39,50
	2420,4	100,00	100,00

L'analyse calculée et l'analyse trouvée s'accordent parfaitement entre elles.

Le petit excès de carbone qui se présente dans plusieurs analyses dans le courant de ce Mémoire, est dû à un peu d'acide sulfureux qui n'est pas complétement absorbé par le peroxyde de plomb.

Le sulfocamphorate de baryte ne cristallise pas, et se présente sous l'aspect d'une masse amorphe qui s'écaille; il est incolore, sa saveur est désagréable, à la fois très-salée et un peu douce; il rougit légèrement le papier de tournesol; il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; brûlé sur une lame de platine, il s'enflamme et donne pour résidu une masse blanche verdâtre qui, traitée par l'acide azotique affaibli, dégage de l'acide sulfhydrique, et laisse un corps blanc insoluble dans les acides; c'est donc un mélange de sulfate de baryte et de sulfure de barium.

Sulfocamphorate de plomb.

Le sulfocamphorate de plomb se prépare par les mêmes procédés que le sulfocamphorate de baryte. La dissolution du sulfocamphorate de plomb évaporée, soit spontanément, soit au bain-marie, soit dans le vide, ne cristallise pas; mais donne une masse amorphe, qui, réduite en poudre et desséchée complétement, soit dans le vide, soit dans un appareil de dessiccation de Liebig à 120 ou 130 degrés centigrades, est propre à l'analyse.

Le carbone et l'hydrogène furent déterminés en brûlant le sel avec du chromate de plomb avec les précautions indiquées plus haut.

La quantité de soufre fut dosée en projetant le sel, mélangé avec du carbonate de potasse et du nitrate de potasse, dans un creuset de porcelaine chauffé au rouge, traitant la masse fondue par de l'eau bouillante, et séparant par un filtre le dépôt insoluble qui est du carbonate de plomb. La

dissolution fut saturée par l'acide azotique, ensuite on a ajouté du nitrate de baryte. Le sulfate de baryte fut recueilli sur un filtre, lavé, desséché, calciné, traité par l'eau bouillante chargée d'acide chlorhydrique lavé et calciné.

Le plomb fut déterminé à l'état de sulfate de plomb en brûlant dans un creuset de platine le sel préalablement mouillé par quelques gouttes d'alcool et d'acide sulfurique, arrosant le résidu par de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, calcinant de nouveau, et répétant cette opération jusqu'à ce que l'on obtienne du sulfate de plomb parfaitement blanc.

I. 0gr,435 brûlés avec le chromate de plomb, ont donné 0,377 d'acide carbonique, et 0,121 d'eau;

II. 0gr,5 brûlés avec 4 grammes de nitre et 4 grammes de carbonate de potasse, et traités convenablement, ont donné 0,257 de sulfate de baryte;

III. 0gr,5015 ont donné 0,333 de sulfate de plomb.

Ces données, traduites en centièmes, donnent

	I.	II.	III.
Carbone..........	23,63	"	"
Hydrogène........	3,08	"	"
Soufre...........	"	7,08	"
Oxygène..........	"	"	"
Oxyde de plomb...	"	"	48,84

Or, d'après la formule

$$C^{11}H^{14}O^{4}SO^{2} + PbO,$$

on aurait

		Calculé.	Trouvé.
C^{11}......	675,0	23,61	23,63
H^{14}.....	87,5	3,06	3,08
S.......	201,1	7,03	7,08
O^{4}......	500,0	17,51	17,37
PbO....	1394,5	48,79	48,84
	2858,1	100,00	100,00

Le sulfocamphorate de plomb ne cristallise pas et existe seulement à l'état amorphe; réduit en poudre, il est incolore, sa saveur est sucrée, comme celle de tous les sels de

plomb solubles; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il rougit le papier de tournesol; brûlé sur une lame de platine, il s'enflamme et laisse un résidu de protoxyde de plomb.

Sulfocamphorate d'argent.

En saturant une dissolution d'acide sulfocamphorique dans l'eau par l'oxyde d'argent, on obtient une dissolution de sulfocamphorate d'argent incolore. Cette dissolution, évaporée au bain-marie, dépose le sel en croûtes cristallines, mais souvent elle jaunit dans le courant de l'évaporation, et le sel qui se dépose prend aussi une légère teinte jaune. Si l'on effectue l'évaporation dans le vide, le même phénomène se présente.

Le sel, desséché dans le vide et soumis à l'analyse, m'a donné le résultat suivant :

I. 0gr,4 brûlés avec l'oxyde de cuivre, et la combustion terminée par un courant d'oxygène, ont donné 0,338 d'acide carbonique, et 0,108 d'eau;

II. 0gr,5 brûlés dans un creuset de porcelaine avec un mélange de 4 grammes de nitre et 4 grammes de carbonate de potasse, la masse fondue traitée par l'eau bouillante, l'argent métallique séparé par un filtre, la dissolution saturée par l'acide chlorhydrique, précipitée par le chlorure de barium, le sulfate de baryte obtenu filtré, lavé, desséché, calciné; retraité par l'eau bouillante chargée d'acide chlorhydrique, filtré, lavé, desséché et calciné, pesaient 0,25;

III. 0gr,23 brûlés dans une petite capsule de porcelaine de Sèvres ont donné 0,107 d'argent métallique, qui traité par l'acide nitrique s'y est dissous sans résidu;

IV. 0gr,2 d'une autre préparation brûlés ont donné 0,0925 d'argent métallique.

Ces résultats indiquent

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	23,02	"	"	"
Hydrogène...	2,99	"	"	"
Soufre......	"	6,89	"	"
Oxygène.....	"	"	"	"
Argent......	"	"	46,52	46,25

Le sulfocamphorate est donc formé

		Calculé.	Trouvé.
C^{20}.....	675,0	23,15	23,02
H^{14}.....	87,5	3,00	2,99
S......	201,1	6,89	6,89
O^{8}......	500,0	20,60	20,72
Ag.....	1351,6	46,36	46,38
	2915,2	100,00	100,00

Ce sel se présente sous forme de croûtes cristallines, il est incolore ou légèrement coloré en jaune; il est soluble dans l'eau, moins cependant que les autres sulfocamphorates que j'ai examinés, peu soluble dans l'alcool à froid, un peu plus à chaud; sa saveur est très-désagréable et au plus haut degré métallique; il rougit le papier de tournesol.

Sulfocamphorate de cuivre.

Une dissolution aqueuse d'acide sulfocamphorique, saturée soit par l'oxyde de cuivre, soit par le carbonate de cuivre, prend une teinte verte, et, évaporée spontanément, présente une cristallisation mamelonnée.

J'ai soumis différentes préparations de sulfocamphorate de cuivre à l'analyse, et toutes tendent à la formule

$$C^{20} H^{14} O^{4} SO^{2}, CuO + H^{4} O^{2}.$$

Mais il est difficile d'obtenir ce sel tout à fait pur, il est souillé d'un sel acide dont on peut, je pense, le débarrasser par des lavages réitérés à l'alcool, mais je n'ai pas poursuivi cette purification jusqu'au bout.

J'ai essayé de préparer le sulfocamphorate de cuivre par double décomposition, en versant par petites portions, dans une dissolution aqueuse de sulfocamphorate de baryte, une dissolution de sulfate de cuivre jusqu'au point que toute formation de sulfate de baryte ait cessé. Après avoir séparé par un filtre le sulfate de baryte, j'ai porté la dissolution claire verte à l'évaporation au bain-marie; mais à mesure

que l'évaporation avançait, j'ai vu se former des dépôts consécutifs de sulfate de baryte d'un aspect lamelleux. Enfin, la formation de sulfate de baryte ayant cessé, j'ai obtenu une dissolution exempte de baryte qui peut cristalliser.

L'examen de ce sel doit présenter un haut intérêt, il contient évidemment un acide sulfocamphorique modifié. Il est clair qu'en précipitant à froid une dissolution de sulfocamphorate de baryte par une dissolution de sulfate de cuivre, on obtient finalement un sel double de sulfocamphorate de baryte et de cuivre. Ce sel chauffé se décompose, il se précipite du sulfate de baryte, mais la formation de l'acide sulfurique ne peut avoir lieu qu'aux dépens des éléments de l'acide sulfocamphorique et peut-être aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de cuivre qui passerait à un degré d'oxydation inférieur. La dissolution du sel double peut être évaporée dans le vide sans décomposition.

Les faits consignés dans ce Mémoire, les caractères et les analyses de l'acide sulfocamphorique à 3 équivalents d'eau, et de l'acide à 1 équivalent d'eau, les propriétés et les analyses des sulfocamphorates, ne laisseront, j'espère, aucune incertitude sur la nouvelle et remarquable action qu'exerce l'acide sulfurique sur les corps organiques.

Nous voyons, en effet, qu'une molécule de carbone est enlevée à l'acide camphorique, et à sa place vient se substituer une molécule de l'acide sulfureux, qui dans ce cas-ci remplit le rôle d'un corps simple.

L'acide camphorique ainsi modifié a conservé son caractère essentiel, il n'a pas cessé d'être un acide. L'acide camphorique et l'acide sulfocamphorique sont donc des corps du même type; l'acide camphorique perdant du carbone et gagnant de l'acide sulfureux a conservé le même nombre d'équivalents unis de la même manière, et les deux acides se confondent dans leurs propriétés chimiques fondamentales.

Jusqu'à présent, toutes les substitutions observées dans les corps organiques s'effectuaient sur l'hydrogène ; l'acide camphorique nous donne le premier exemple où cette substitution s'accomplit de préférence sur le carbone, et de ce fait découle la conséquence, que dans un composé organique, tous les éléments peuvent être successivement déplacés et remplacés par d'autres.

Cette substitution du carbone nous montre l'insuffisance d'une classification artificielle des corps organiques qui s'appuierait seulement sur la permanence du nombre des équivalents de carbone dans tous les composés de la même famille, et nous indique combien il importe de chercher à grouper les corps qui se ressemblent par leurs propriétés essentielles, et qui par les formules telles que nous les admettons aujourd'hui, semblent ne pouvoir être classés ensemble.

Cette substitution du carbone dans les corps organiques décidément acquise à la science, nous conduira, je n'en doute pas, à des découvertes importantes, et nous aidera à dévoiler l'intime constitution et l'arrangement moléculaire des corps organiques.

L'action qu'exerce notamment l'acide sulfurique en excès sur l'acide citrique et l'acide tartrique, acides appelés *conjugués* par M. Dumas, et qui a quelque analogie avec l'action de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique anhydre, en ce qu'il y a dégagement d'oxyde de carbone, mais diffère en même temps par la production de l'acide carbonique, jettera un grand jour sur le groupement moléculaire qui préside dans la constitution de ces corps.

RECHERCHES RELATIVES A L'ACTION DU CHLORE SUR LES ÉTHERS CARBONIQUE ET SUCCINIQUE;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

On sait, par les importants travaux de MM. Regnault et Malaguti, que l'éther $C^8H^{10}O$, soumis à l'action du chlore, perd H^4 et gagne Cl^4 lorsqu'on épuise l'action à la lumière diffuse; tandis que sous l'influence des rayons solaires, il perd tout son hydrogène qu'il échange contre une quantité proportionnelle de chlore. Le dernier de ces chimistes a démontré, en outre, que si l'on fait réagir le chlore sur des éthers composés, les résultats sont analogues, c'est-à-dire qu'à la lumière diffuse, la base perd H^4, tandis qu'elle perd H^{10} sous l'influence solaire; et, chose bien digne de remarque, c'est que, dans ces deux cas, l'éther ainsi modifié a conservé sa propriété basique.

M. Malaguti n'a étudié l'action finale du chlore que sur un seul éther composé, l'éther oxalique, et, dans un Mémoire fort remarquable, il a décrit avec beaucoup de détails les propriétés et les transformations de l'éther chloroxalique, qui présentent de si frappantes analogies avec celles que produit l'éther oxalique quand on le place dans les mêmes circonstances.

J'avais entrepris, l'année dernière, des recherches analogues : bien qu'elles soient fort incomplètes, je me décide à les publier aujourd'hui, ne sachant trop à quelle époque je pourrai les reprendre. Les observations que je vais publier dans cette Note sont relatives à l'action du chlore sur les éthers carbonique et succinique. Elles ont été exécutées dans le laboratoire de M. Dumas.

Éther carbonique.

M. Ettling a fait voir qu'en décomposant à chaud l'éther

oxalique par le potassium, ce composé se transformait en une substance liquide très-fluide, présentant un point d'ébullition beaucoup moins élevé que ce dernier, et possédant une composition et des propriétés qui devaient la faire considérer comme l'éther carbonique de la série alcoolique. J'ai vérifié les assertions de M. Ettling. Il se forme, en même temps que ce produit, de l'oxyde de carbone qui se dégage en abondance pendant toute la durée de la réaction ; le résidu de la cornue contient de l'oxalate de potasse.

L'éther carbonique est un liquide limpide, incolore, doué d'une odeur douce et éthérée, possédant une saveur brûlante, plus léger que l'eau et volatil, sans décomposition, à la température de 125 degrés. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout fort bien au contraire dans l'alcool et l'éther. J'ai répété plusieurs analyses de ce produit, qui m'ont conduit aux résultats de M. Ettling. Je n'en rapporterai qu'une seule.

$0^{gr},436$ d'éther carbonique ont donné

Eau................	0,341
Acide carbonique....	0,811

ce qui, traduit en centièmes, donne

		Calcul.
Carbone......	50,72	50,9
Hydrogène....	8,67	8,5
Oxygène......	40,61	40,6
	100,00	100,0

J'ai également pris la densité de vapeur de l'éther carbonique, j'ai obtenu les résultats suivants :

Température de l'air........	17 degrés.
Température de la vapeur...	$192^{o},5$
Volume du ballon...........	188 cent. cubes.
Excès de poids du ballon....	$0^{gr},365$
Baromètre..................	$0^{m},760$
Air restant................	0

d'où l'on déduit, pour le poids du litre, 5,322, et par suite, pour la densité, 4,09.

Le calcul donne 4,07. En effet, on a

10 volumes de vapeur de carbone	= 4,140
10 volumes d'hydrogène	= 0,689
3 volumes d'oxygène	= 3,308
	8,137

$$\frac{8,137}{2} = 4,069$$

On voit donc par là que l'éther carbonique présente le même mode de groupement moléculaire que l'éther oxalique d'où il dérive.

Éther carbonique bichloruré.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'éther carbonique placé dans une cornue de verre, et exposé à la lumière diffuse, le gaz est absorbé presque en entier dans les premiers instants, avec production de chaleur, et il se dégage bientôt du gaz chlorhydrique en abondance; mais on est obligé, pour terminer l'action, de chauffer le liquide au bain-marie, à une température de 70 à 80 degrés.

Lorsque le chlore paraît ne plus exercer d'action, il faut remplacer l'appareil qui a servi à la production de ce gaz par un autre qui sert à faire passer, dans le liquide maintenu à la température de 70 à 75 degrés, un courant de gaz carbonique sec, ainsi que l'a conseillé M. Dumas pour les produits de cette espèce.

Purifié du chlore et de l'acide chlorhydrique qu'il tenait en dissolution, ce produit se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur douce et particulière à tous ces produits, beaucoup plus lourd que l'eau, qui ne le dissout pas, soluble au contraire dans l'alcool. Comme presque tous les éthers chlorés, il se détruit lorsqu'on le distille; aussi m'a-t-il été impossible de prendre la densité de sa vapeur pour contrôler sa composition. Placé

dans un flacon de chlore sec à la lumière diffuse, ce produit n'avait éprouvé aucune altération au bout d'un mois.

Soumis à l'analyse, il présente la composition suivante :

I. 0gr,980 de cette matière ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau...............	0,212
Acide carbonique...	0,840

II. 0gr,842 ont donné

Eau...............	0,183
Acide carbonique...	0,720

III. 0gr,659 ont donné 1,567 de chlorure d'argent, ce qui représente 0,366 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone........	23,36	23,31	"	23,47
Hydrogène......	2,40	2,42	"	2,35
Chlore.........	"	"	55,48	55,33
Oxygène........	"	"	"	18,85
				100,00

L'éther carbonique se comporte donc de la même manière que les éthers composés examinés par M. Malaguti. Comme eux il perd, sous l'influence du chlore à la lumière diffuse, 2 équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

Éther carbonique perchloré.

Nous avons vu plus haut que l'éther carbonique bichloruré n'était point attaqué par le chlore à la lumière diffuse; mais il n'en est plus de même sous l'influence de la lumière solaire même faible : on voit alors se dégager d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et au bout de trois ou quatre jours, si l'on opère sur environ 10 grammes de matière, tout le produit se trouve converti en une masse solide cristalline, qu'il ne faudrait pas chercher à purifier en la faisant cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther, car

elle se détruit en partie en prenant une apparence visqueuse. Il faut la comprimer entre des doubles de papier joseph, la laver rapidement avec de petites quantités d'éther, la comprimer de nouveau, et l'exposer enfin pendant quelques jours dans le vide sec. Ainsi préparée, cette matière est d'un blanc de neige, cristallisée en petites aiguilles, et possède une odeur assez faible qui rappelle celle des produits chlorés. Elle fond à une douce chaleur, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline; à une température plus élevée, elle se décompose.

Ainsi purifiée, cette matière donne à l'analyse les résultats suivants :

I. 0gr,816 de cette matière ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre,

Eau...............	0,017
Acide carbonique...	0,402

II. 0gr,980 de cette matière ont donné

Eau...............	0,021
Acide carbonique...	0,480

III. 0gr,952 d'un autre échantillon ont donné

Eau...............	0,014
Acide carbonique...	0,446

IV. 0gr,540 ont donné 1,679 de chlorure d'argent, ce qui représente 0,414 de chlore.

On déduit des analyses précédentes, pour la composition en centièmes,

	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Carbone.....	13,43	13,35	12,78	"	12,98
Chlore.......	"	"	"	76,69	76,62
Oxygène.....	"	"	"	"	10,40
Hydrogène...	0,23	0,23	0,16	"	"
					100,00

Traité par la potasse, ce composé donne du chlorure de potassium; il se forme en même temps un sel de potasse dont l'acide renferme du chlore, et que je n'ai pu examiner.

Éther succinique.

Les chimistes sont jusqu'à présent divisés d'opinion sur la véritable manière de représenter la composition de l'acide succinique. Les uns, le considérant comme un acide monobasique, lui assignent la formule

$$C^8H^4O^3 + H^2O,$$

tandis que d'autres le représentent par la formule

$$C^{16}H^6O^5 + 3H^2O.$$

D'après cette dernière manière de voir, l'acide succinique cristallisé serait un acide tribasique, analogue à l'acide phosphorique ; le prétendu acide anhydre obtenu par Félix d'Arcet serait l'acide monohydraté correspondant à l'acide métaphosphorique. Cette dernière manière de représenter la constitution de l'acide succinique me paraît la plus rationnelle et s'accorde très-bien avec les résultats que M. Fehling a publiés dernièrement sur la constitution de l'acide sulfosuccinique et de ses sels ; j'ai pensé que le meilleur moyen à employer pour trancher la question consisterait à examiner l'action finale du chlore sur l'éther succinique.

Dans le premier cas, l'éther succinique étant représenté par

$$C^8H^4O^3,\ C^8H^{10}O,$$

on aurait, en supposant que le chlore réagisse à la fois sur l'acide et sur la base, pour résultat final :

$$C^8Cl^4O^3,\ C^8Cl^{10}O,$$

c'est-à-dire un produit entièrement exempt d'hydrogène.

En adoptant, au contraire, la dernière formule, l'équivalent d'hydrogène existant à l'état d'eau dans l'éther succinique, que nous représenterons par

$$C^{16}H^6O^5,\ 2C^8H^{10}O + H^2O,$$

doit résister à l'action du chlore : c'est ce que l'expérience a pleinement confirmé. On verra plus loin, en effet, par les analyses que je rapporterai, que le produit ultime de l'action du chlore sur cette substance doit être représenté par

$$C^{16}Cl^{6}O^{4},\ 2C^{4}Cl^{10}O + H^{2}O.$$

J'avais espéré qu'en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide succinique monohydraté dans l'alcool absolu, je parviendrais à obtenir un éther succinique monobasique, différent de celui que nous connaissons. Mon attente a été trompée, c'est encore l'éther succinique tribasique qui prend naissance dans cette circonstance, ainsi que l'établissent les analyses suivantes.

En effet, $0^{gr},541$ du produit ainsi préparé ont donné

Eau...............	0,399
Acide carbonique...	1,092

d'où l'on tire, pour la composition en centièmes,

			Théorie.
Carbone......	55,04	C^{12}.......	55,17
Hydrogène....	8,18	H^{11}.......	8,05
Oxygène......	36,78	O^{4}........	36,78
	100,00		100,00

Ce résultat s'explique facilement, puisque dans cette réaction il se produit de l'éther chlorhydrique, tandis qu'il se sépare 2 équivalents d'eau qui se portent sur l'acide succinique monohydraté pour le ramener à l'état d'acide ordinaire ou d'acide trihydraté.

On a, en effet,

$$C^{4}H^{12}O^{2} + 2ClH + C^{16}H^{8}O^{5},\ H^{2}O = Cl^{2}H^{2},\ C^{8}H^{6}$$
$$+ C^{16}H^{8}O^{5},\ H^{2}O + 2H^{2}O.$$

J'ai pris en outre la densité de vapeur de ce produit, qui

m'a donné les nombres suivants :

Température de l'air........	22 degrés.
Température de la vapeur...	267 degrés.
Baromètre..................	$0^{m},764$
Capacité du ballon.........	213 cent. cubes.
Excès de poids du ballon...	0,619
Air restant................	0

ce qui donne, pour le poids du litre, 7,945.

On en déduit, pour la densité, 6,11.

La densité calculée serait égale à 6,06.

En effet, on a

16 volumes de vapeur	=	6,736
14 vol. d'hydrogène	=	0,965
4 volumes d'oxygène	=	4,423

$$\frac{12,124}{2} = 6,06$$

En admettant que la molécule de cet éther réduite en vapeur donne 4 volumes, ce qui est le mode de division ordinaire des éthers composés, sa formule rationnelle serait représentée par

$$C^{16}H^{8}O^{6}, 2C^{4}H^{10}O + H^{2}O,$$

qui n'est autre que la formule précédente doublée.

Or, nous avons vu jusqu'à présent que les acides volatils sans exception donnent naissance à des éthers qui tous fournissent 4 volumes de vapeur. En admettant pour l'acide succinique la formule donnée plus haut, l'anomalie que présentait son éther disparaît.

Éther succinique perchloré.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore lavé dans une cornue contenant de l'éther succinique pur, on observe que ce dernier échange 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de chlore, ainsi que M. Malaguti l'a démontré pour les éthers composés. Vient-on à placer ce produit

dans un grand flacon rempli de chlore et exposé à l'action directe des rayons solaires, on observe alors l'apparition de fumées blanches, épaisses, d'acide chlorhydrique; au bout de quelques jours, le composé, primitivement liquide, se prend en une masse blanche cristalline. Cette dernière, bien exprimée entre des doubles de papier buvard et placée dans un flacon de chlore au soleil, n'éprouve plus d'altération de la part de ce gaz.

Pour obtenir l'éther succinique perchloré à l'état de pureté, il faut prendre le produit précédent, le comprimer fortement entre des doubles de papier à filtre, le laver avec de petites quantités d'éther, le comprimer de nouveau, et le faire cristalliser enfin dans l'éther anhydre.

Ainsi préparé, ce produit est d'un blanc de neige, cristallisé en petites aiguilles qui se feutrent facilement; son odeur ressemble à celle des produits chlorés de cette espèce. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, surtout à l'aide de la chaleur; mais ces liquides l'altèrent. Il fond à une température de 115 à 120 degrés: soumis à une température plus élevée, une portion distille, tandis qu'une autre s'altère; il devenait donc impossible de prendre la densité de sa vapeur et de contrôler ainsi les résultats de l'analyse élémentaire.

Ce composé donne à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},747$ de matière ont donné

Eau...............	0,019
Acide carbonique...	0,415

II. $0^{gr},889$ de matière ont donné

Eau...............	0,015
Acide carbonique..	0,496

III. $1^{gr},201$ de matière ont donné

Eau...............	0,021
Acide carbonique...	0,675

IV. $0^{gr},909$ de matière ont donné 2,887 de chlorure d'argent calciné, ce qui représente 0,675 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	15,15	15,22	15,37	"
Hydrogène.....	0,28	0,19	0,20	"
Chlore.........	"	"	"	74,25
Oxygène.......	"	"	"	"

Ces résultats s'accordent avec la formule

$$C^{16}Cl^{6}O^{5},\ 2C^{8}Cl^{10}O + H^{2}O.$$

En effet, on a

C^{32}......	1200,0	15,45
H^{2}......	12,5	0,16
Cl^{26}......	5754,0	74,09
O^{8}.......	800,0	10,30
	7766,5	100,00

Conclusions.

Ce dernier fait, mis à côté des expériences de M. Fehling sur l'acide sulfosuccinique, démontre, je crois, d'une manière assez claire que l'acide succinique doit être représenté par la formule

$$C^{16}H^{8}O^{5} + 3H^{2}O,$$

et correspond à l'acide phosphorique ordinaire, tandis que le prétendu acide anhydre serait analogue à l'acide métaphosphorique. La molécule d'éther succinique donnerait alors 4 volumes de vapeur, et ce composé rentrerait par conséquent dans la classe des éthers ordinaires.

Je ferai une observation semblable à l'égard de l'éther carbonique. En voyant l'acide oxalique se dédoubler sous l'influence de la chaleur pour fournir de l'oxyde de carbone, ainsi que des acides carbonique et formique, M. Gerhardt a admis que la formule de l'acide oxalique devait être doublée ; nous pourrons donc représenter ce composé par

$$C^{4}H^{4}O^{8},$$

ou par

$$C^2O^6 + H^4O^2.$$

L'éther oxalique aurait une densité de vapeur double, et la molécule d'éther carbonique qui en résulte donnerait également 4 volumes de vapeur.

En terminant ce Mémoire, qu'il me soit permis de présenter quelques considérations assez simples sur une classification des acides organiques volatils.

L'étude de ces composés, dont le nombre s'accroît chaque jour, a fait, dans ces dernières années, l'objet des recherches d'un grand nombre de chimistes, et l'on peut, ainsi que je vais le faire voir, établir, d'après l'ensemble de leurs propriétés et l'analogie de leur composition, les trois groupes suivants.

Le premier et le plus nombreux comprendrait les acides à 4 atomes d'oxygène; à celui-ci appartiennent les acides formique, acétique, valérique, benzoïque, etc. Ces composés se caractérisent tous par la propriété qu'ils ont de perdre, en présence d'un excès de base et sous l'influence de la chaleur, tout leur oxygène, qui passe à l'état d'acide carbonique et se fixe sur la base employée, tandis que le reste des éléments, constituant un carbure d'hydrogène, devient libre et se dégage. Ces acides sont tous monobasiques et n'ont pu jusqu'à présent être obtenus à l'état anhydre. En outre, ils forment tous des éthers parfaitement neutres, dont la molécule donne 4 volumes de vapeur.

Le second groupe comprend les acides à 6 atomes d'oxygène. Ces composés sont peu nombreux et tous monobasiques; c'est ici que se placent les acides salycilique, anisique, etc. Ils se caractérisent par la propriété qu'ils ont de former des éthers qui se comportent comme de véritables acides. Enfin, soumis à la distillation en présence d'un excès de base, ils fournissent des composés contenant 2 volumes d'oxygène et donnant 4 volumes de vapeur.

Le troisième groupe comprend enfin les acides à 8 atomes

d'oxygène; ceux-ci sont tribasiques : à celui-ci appartiennent les acides succinique, subérique, et probablement aussi l'acide camphorique. Les acides succinique et camphorique, qu'on a cru pouvoir obtenir à l'état anhydre, ne sont sans doute que ces acides à un seul équivalent d'eau.

Les acides organiques volatils pourraient alors être représentés par les trois formules générales suivantes :

$$RO^3 + H^2O, \quad R'O^4 + H^2O, \quad R''O^6 + 3H^2O.$$

Nous ne connaissons qu'un seul composé de la forme RO^2, c'est l'hydrate de phényle; mais ce dernier, mis en contact avec les bases, perd un équivalent d'eau pour donner naissance à des sels qui se représentent par la formule RO, MO. Cette manière d'être ne permet donc pas de l'assimiler aux composés de cette forme de la chimie minérale, tels que les acides sulfureux, carbonique, etc., qui sont tous anhydres.

Quant aux composés de la forme R^2O^7, ils nous sont complétement inconnus. Nul doute qu'on ne parvienne à les produire en faisant agir sur des acides à 5 atomes d'oxygène des oxydants peu énergiques; mais, en général, les molécules organiques sont si complexes, que, lorsqu'on cherche à les oxyder, on les dédouble en les transformant en des composés plus simples, qui vont en se rapprochant de plus en plus de la nature minérale.

Quoi qu'il en soit de la constitution réelle des acides de la nature organique, ce qu'il est impossible d'établir dès à présent d'une manière définitive, nous devons néanmoins faire observer que, sous le point de vue de la composition, les trois séries précédentes nous offrent des rapprochements très-dignes d'intérêt avec les acides les mieux étudiés de la chimie minérale.

Et, en effet, si l'on considère que l'acide acétique peut être représenté de la manière suivante,

$$C^4H^6, O^3 + H^2O,$$

que les acides benzoïque et salicylique peuvent l'être par les formules

$$C^{28} H^{10}, O^{3} + H^{2} O$$

et

$$C^{28} H^{10}, O^{5} + H^{2} O,$$

que les acides valérique, cinnamique, cuminique et d'autres encore sont dans le même cas, ne devient-il pas très-probable que les différents acides organiques volatils peuvent être considérés comme des degrés d'oxydation différents de radicaux non encore isolés, mais semblables en tous points au soufre, à l'azote, au phosphore?

SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES ALCALIS VÉGÉTAUX;

PAR M. BOUCHARDAT.

Le groupe des bases organiques végétales mérite à tous égards de fixer l'attention des chimistes et des médecins; aussi recherche-t-on avec empressement tous les caractères qui peuvent appartenir à ces produits importants.

Dans le travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences, j'étudie l'action des alcalis végétaux sur la lumière polarisée.

J'ai besoin de dire, en commençant, que pendant toute la durée de mon travail, M. Biot m'a aidé de ses conseils avec une inépuisable bienveillance.

Dans les tableaux qui vont suivre, j'ai déterminé le pouvoir rotatoire moléculaire propre à chaque alcali végétal en suivant la formule de M. Biot, que je rappelle ici (1):

$$[\alpha] = \frac{m\alpha}{l\varepsilon\delta}.$$

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 621.

Chacune des substances que j'ai examinées a été dissoute dans un milieu sans pouvoir rotatoire propre.

Conformément à la formule, on a employé les dénominations suivantes dont tous les éléments ont été déterminés par l'expérience avec beaucoup de soin.

ε. Proportion pondérale de la substance active dans chaque unité de poids de la solution.

δ. La densité de la solution prise comparativement à l'eau distillée.

l. La longueur du tube d'observation en millimètres.

α. La déviation du plan de polarisation primitif observée à travers le tube de la longueur l et évaluée pour une longueur de 100 millimètres.

Lorsque la déviation a été observée à l'œil nu en s'arrêtant à la teinte de passage violet bleuâtre qui correspond à la déviation de plan de polarisation du rayon jaune simple, on a particularisé la lettre α, en lui ajoutant l'indice inférieur j, α_j.

Lorsque cette même déviation a été observée à travers le verre rouge, on la désigne par α_r.

Toutes les solutions que j'ai observées ayant manifesté une loi de dispersion sensiblement pareille à l'universalité des substances actives différentes de l'acide tartrique, on a fréquemment conclu α_r de α_j en multipliant cette dernière quantité observée par le facteur numérique

$$m = \frac{23}{30}.$$

Après ce court exposé, les tableaux qui suivent et qui sont relatifs à chaque substance, se comprendront à la simple vue, sans avoir besoin d'explications. Ils sont tous d'ailleurs en tout semblables à ceux que M. Biot a publiés pour des expériences analogues.

Je passe donc au détail des résultats.

Tableau A.

Morphine et ses composés.

DÉSIGNATION. État de la substance employée.	Sa proportion pondérale dans l'unité de poids de la solution. ε	Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant prise pour unité. δ	Longueur du tube d'observation en millimètr. l	Déviation de la teinte de passage bleue violacée observée à l'œil nu. α	Déviation observée à travers le verre rouge. $m.\alpha$	Déviation calculée en multipliant α par $\frac{23}{30}$. $m.\alpha$	Pouvoir rotatoire moléculaire de la substance dissoute. (α)
1. Morphine......... 7,5 Eau............... 100 Ac. chlorhydrique. 2	0,06849	1,02215	528,2	— 42°5 ↖	"	— 32°2 ↖	— 88,04 ↖
2. Morphine......... 4,80 Acide nitrique.... 3 Eau.............. 200	0,0231	1,0115	530	— 14,5 ↖	— 11°5 ↖	— 11,2 ↖	— 89,79 ↖
3. Morphine......... 0,7 Eau ammoniacale.. 112,3	0,00619	0,989	525,7	— 3,0 ↖	"	"	— 71,4665 ↖
4. Morphine......... 5 Sol. de soude faible. 100	0,0476	1,058	505	— 15,0 ↖	"	— 11,5 ↖	— 45,22 ↖
5. Sulf. de morph. pur 2,5 Eau.............. 100	0,0243	1,0077	533	— 11,5 ↖	"	— 8,82 ↖	— 67,3 ↖
6. Sulfate de morphine non purifié...... 10 Eau.............. 200	0,0476	1,0146	520,2	— 20,0 ↖	"	"	— 61,02 ↖
7. Chlorhydrate de morphine non purifié. 7,5 Eau.............. 150	0,0476	1,0134	528,7	— 20,5 ↖	"	"	— 63,13 ↖
8. Chlorhydr. de morphine basique sec. 3,54 Eau.............. 100	0,03419	1,0110067	518,7	— 21,0 ↖	— 16,2 ↖	— 16,1	— 89,79 ↖
9. Morph. cristaux fins 1 Alcool........... 149	0,006666667	0,857	499,5	— 3,25 ↖	— 2,25 ↖	— 2,492	— 87,32 ↖

Tableau B. *Narcotine et ses composés.*

DÉSIGNATION. État de la substance employée.	Sa proportion pondérale dans l'unité de poids de la solution. ε	Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant prise pour unité. δ	Longueur du tube d'observat. en millimètr. l	Déviation de la teinte de passage bleue violacée observée à l'œil nu. α	Déviation observée à travers le verre rouge. $m.\alpha$	Déviation calculée en multipliant α par $\frac{23}{30}$. $m.\alpha$	Pouvoir rotatoire moléculaire de la substance dissoute. (α)
1. Narcotine........... 10 Alcool .... 100 Acide chlorhydrique.. 1	0,09	0,878	519,7	+ 45° ↗	"	+34°5 ↗	+ 83,0 ↗
2. Narcotine........... 10 Eau................ 150 Acide sulfurique...... 3	0,0613	1,0226	531,7	+ 17 ↗	+12°4 ↗	+12,65 ↗	+ 39,5 ↗
3. Narcot. gros cristaux.. 5 Acide chlorhydrique.. 1 Eau................ 100	0,0462	1,0137	525	+ 11 ↗	+ 8 ↗	+ 8,4 ↗	+ 33,37 ↗
4. Même dissol. avec add. d'ac. sulfur. 5 gram., puis saturé avec amm. Il reste du liquide... 118gr	0,0449	1,015	523,3	+ 13 ↗	+10 ↗	+10 ↗	+ 41,9 ↗
5. Narcotine cristaux fins. 5 Alcool.............. 120 Acide chlorhydrique.. 2,5	0,0392157	0,85799	528	+ 20,2 ↗	+16 ↗	+15,5 ↗	+ 85,798 ↗
6. Narcotine cristaux fins. 5 Eau................ 125 Acide chlorhydrique.. 1,5	0,0380228	1,01208	527	+ 9 ↗	+ 6,5 ↗	+ 6,1 ↗	+ 33,964 ↗
7. Narcotine pure... ... 1 Alcool.............. 20 Ether sulfurique...... 100	0,0082644628 1	0,76004285	524	− 6,5 ↖	"	− 4,9833 ↖	−151,4 ↖
8. Narcotine........... 1 Alcool éthérique...... 141	0,00704225	0,834538	499,5	− 5 ↖	− 3,5 ↖	− 3,83 ↖	−130,582249 ↖

Tableau C. *Strychnine et ses composés.*

DÉSIGNATION. État de la substance employée.	Sa proportion pondérale dans l'unité de poids de la solution. ε	Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant prise pour unité. δ	Longueur du tube d'observation en millimètres. l	Déviation de la teinte de passage bleue violacée observée à l'œil nu. α	Déviation observée à travers le verre rouge. $m.\alpha$	Déviation calculée en multipliant α par $\frac{23}{30}$. $m.\alpha$	Pouvoir rotatoire moléculaire de la substance dissoute. (α)
1. Strychnine.............. 10 Eau.................... 400 Acide chlorhydrique..... 3	0,024213	1,0061	528,7	— 4°6428 ↖		"	— 27,63678 ↖
2. Chlorhydrate de strychn.. 2,41 Eau.................... 100	0,0235328	1,007089	524,7	— 4,5714 ↖	"	"	— 28,184 ↖
3. Nitrate de strychnine.... 5 Eau.................... 250	0,01960784	1,0059076	532	— 4 ↖	— 3° ↖	— 3°07 ↖	— 29,25427 ↖
4. Sulfate de strychnine..... 2,5 Eau.................... 125	0,01960784	1,0053718	532	— 3,5 ↖	— 2,5 ↖	— 2,7 ↖	— 25,586 ↖
5. Sulfate de strychnine..... 5 Alcool aqueux........... 200 Acide sulfurique......... 1	0,02427	0,9224	527,7	— 4,3 ↖	— 3 ↖	— 3,3 ↖	— 27,9295 ↖
6. Strychnine.............. 5,25 Alcool aqueux........... 460	0,0112841	0,870147	499,5	— 8,75 ↖	— 6,5 ↖	— 6,71 ↖	— 136,778 ↖
7. Strychnine.............. 1 Alcool aqueux........... 159	0,00625	0,8739	499,5	— 4,7 ↖	— 3,25 ↖	— 3,60 ↖	— 132,0773 ↖

Tableau D. *Brucine et ses composés.*

DÉSIGNATION. État de la substance employée.	Sa proportion pondérale dans l'unité de poids de la solution. α	Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant prise pour unité. δ	Longueur du tube d'observation en millimètres. l	Déviation de la teinte de passage bleue violacée observée à l'œil nu. α	Déviation observée à travers le verre rouge. $m.\alpha$	Déviation calculée en multipliant α par $\frac{23}{30}$. $m.\alpha$	Pouvoir rotatoire moléculaire de la substance dissoute. (α)
1. Brucine, cristaux légèrement effleuris........ 5 Alcool.............. 100	0,047619	0,8547261	525,7	— 18° ↖	—14° ↖	—13°8 ↖	— 64,48598 ↖
2. Même dissolution avec acide chlorhydrique... 1	0,046729	0,86466	529,7	— 3,9 ↖	— 2,75 ↖	— 2,99 ↖	— 13,9703958 ↖
3. Brucine, cristaux limpides................ 5 Alcool................ 100	0,047619	0,8547261	499,5	— 16,25 ↖	—12 ↖	—12,46 ↖	— 61,27 ↖

Tableau E. *Cinchonine et ses composés.*

DÉSIGNATION. État de la substance employée.		Sa proportion pondérale dans l'unité de poids de la solution. ε	Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant prise pour unité. δ	Longueur du tube d'observat. en millimètr. l	Déviation de la teinte de passage bleue violacée observ. à l'œil nu. α	Déviation observée à travers le verre rouge. $m.\alpha$	Déviation calculée en multipliant α par $\frac{23}{30}$. $m.\alpha$	Pouvoir rotatoire moléculaire de la substance dissoute. (α)
1. Cinchonine cristallisée.. Alcool............... Acide chlorhydrique...	5 100 2	0,0467	0,8613	525,7	+ 52°5 ↗	+ 40°25 ↗	+ 40°25 ↗	+ 190,47 ↗
2 Cinchonine cristallisée. Eau.................. Acide nitrique.......	5 150 3,5	0,0315	1,012	533,7	+ 42,5 ↗	+ 32 ↗	+ 32,5 ↗	+ 191 ↗
2. Cinchonine........... Eau................. Acide sulfurique.......	5 80 3	0,0568	1,0209	519,7	+ 77 ↗	+ 56,7 ↗	+ 59 ↗	+ 199 ↗
4. Nitrate de cinchonine.. Alcool................	1,80 100	0,0176817	0,8492637	499,5	+ 16,875 ↗	+ 12,75 ↗	+ 13 ↗	+ 172,48 ↗
5. Chlorhydrate de cinchon. Eau..................	5,3 100	0,0503	1,01107	524	+ 48,5 ↗	+ 36,5 ↗	+ 37,18 ↗	+ 139,50 ↗
6. Cinchonine............ Alcool............. Acide chlorhydrique....	5 100 2	0,0467	0,853	516,7	+ 45,5 ↗	+ 35 ↗	+ 34,9 ↗	+ 169,56 ↗
7. Cinchonine........... Alcool................	1 175	0,00568182	0,8529	499,5	+ 7,5 ↗	+ 5,5 ↗	+ 5,75 ↗	+ 237,54 ↗

Tableau F. *Quinine et ses composés.*

DÉSIGNATION. État de la substance employée.	Sa proportion pondérale dans l'unité de poids de la solution. ε	Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant prise pour unité. δ	Longueur du tube d'observat. en millimètr. l	Déviation de la teinte de passage bleue violacée observ. à l'œil nu. α	Déviation observée à travers le verre rouge. $m.\alpha$	Déviation calculée en multipliant α par $\frac{23}{30}$. $m.\alpha$	Pouvoir rotatoire moléculaire de la substance dissoute. (α)
1. Quinine.......... 7,5 Alcool.......... 75 Température..... 22°5	0,090909	0,866	516	— 64°5 ↖	"	"	— 121,728 ↖
2. Quinine......... 6 Alcool.......... 100 Température..... 22°5	0,0566038	0,855839	499,5	— 38,3 ↖	— 28°5 ↖	—29°3 ↖	— 121,348 ↖
3. Même dissolution, température.... 16°	0,0566038	0,855839	499,5	— 40,9 ↖	— 30,5 ↖	—31,3 ↖	— 129,585854 ↖
4. Même dissolut. observée apr. 30 min. d'exposit. au soleil.	0,0566038	0,855839	499,5	— 36,2 ↖	"	"	— 114,6946 ↖
5. Même dissolut. avec addit. d'acide chlorhydrique........ 1,3	0,0559179 8	0,855839	499,5	— 44,33 ↖	— 32,5 ↖	—33,98 ↖	— 142,17564 ↖
6. Sulfate de quinine. 10 Eau.......... 100 Acide sulfurique... 1	0,09	1,0292	507	— 90,5 ↖	"	—69,38 ↖	— 147,74 ↖
7. Sulfate de quinine. 10 Alcool.......... 100 Acide sulfurique.. 4 Température..... 24°	0,0877	0,8835	522,7	— 79 ↖	"	—60,57 ↖	— 149,50 ↖
8. Quinine retenant un peu de sulfate.... 10 Alcool.......... 300	0,0323	0,8467	532	— 26,5 ↖	— 19 ↖	—20 ↖	— 139,6 ↖
9. Tartrate de quinine 1,924 Alcool.......... 200	0,0095283374	0,845361	522,7	— 8,426 ↖	— 6 ↖	— 6,4 ↖	— 153,431663 ↖

Morphine et ses composés, voyez le tableau A, page 215.

La morphine est si peu soluble dans les dissolvants neutres, eau, alcool, à la température ordinaire, que j'ai dû renoncer, en commençant mes expériences, à l'observer à l'état d'isolement; mais j'ai cherché à varier autant que j'ai pu les conditions de sa dissolution.

Toujours la déviation observée est vers la gauche : dans certaines conditions que j'examinerai plus loin, le pouvoir diminue, mais il n'est jamais devenu nul, et à plus forte raison n'est-il pas tourné à droite; du moins je n'ai pas pu lui faire subir de si grandes amplitudes de variations. Le tableau présente des résultats qu'il est essentiel de faire remarquer :

1°. La morphine en dissolution, concentrée dans l'eau acidulée avec l'acide chlorhydrique, m'a offert un pouvoir moléculaire rotatoire :

$$\alpha_r = -\,88{,}04 \nwarrow$$

2°. La même substance en dissolution beaucoup plus étendue dans l'eau acidulée avec l'acide nitrique m'a donné

$$\alpha_r = -\,89{,}79 \nwarrow$$

Ces nombres sont assez rapprochés pour admettre que si cette base organique se modifie sous l'influence des acides étendus, cette modification est à peu près la même sous l'influence des acides précédents.

3°. On sait que la morphine se dissout dans l'eau rendue alcaline par l'ammoniaque, mais on ne peut obtenir ainsi que des dissolutions où la proportion pondérale de morphine est extrêmement faible. Quoi qu'il en soit, j'ai pu observer que le pouvoir rotatoire s'exerçait encore vers la gauche, mais il s'est notablement affaibli; je ne trouve plus, en effet, que

$$\alpha_r = -\,71{,}466 \nwarrow$$

L'appareil de M. Biot nous avertit d'une altération de la morphine, qui bientôt peut devenir manifeste pour tous;

en effet, la liqueur se colore en brun, et une partie de la morphine est modifiée.

4°. L'eau, rendue alcaline par la soude caustique, dissout la morphine avec la plus grande facilité, mais l'altération est encore plus rapide ; en effet, le pouvoir obtenu n'est plus que de

$$\alpha_r = -45{,}22 \nwarrow$$

et la liqueur ne tarde pas à prendre une couleur très-foncée.

5°. Le sulfate de morphine pur en dissolution dans l'eau possède un pouvoir moléculaire rotatoire de

$$\alpha_r = -67{,}30 \nwarrow$$

Si l'on cherche à déduire de cette observation le pouvoir propre de la morphine, en ayant égard à la proportion pondérale de morphine contenue dans une unité de sulfate, en adoptant l'analyse de M. Regnault, on trouve

$$\alpha_r = -88{,}68 \nwarrow$$

ce qui s'accorde bien avec les nombres exprimés dans les observations 1 et 2, et ceci concourt avec les observations précédentes pour indiquer que la morphine y a été peu ou point altérée par la présence des acides forts étendus d'eau.

6°. L'examen du pouvoir rotatoire des sels de morphine pourra faire apprécier avec beaucoup de facilité leur état de pureté ; en effet, en opérant sur un sulfate légèrement coloré et souillé de quelques impuretés, j'obtiens un pouvoir sensiblement inférieur ; il n'était plus que de

$$\alpha_r = -61{,}02 \nwarrow$$

7°. Il en a été de même pour du chlorhydrate de morphine non purifié qui m'a donné le pouvoir de

$$\alpha_r = -63{,}013 \nwarrow$$

8°. L'examen d'un chlorhydrate de morphine basique parfaitement pur m'a donné un pouvoir supérieur à celui de toutes mes observations ; il était de

$$\alpha_r = -89{,}79 \nwarrow$$

précisément le même que celui de la morphine en dissolution dans l'acide nitrique étendu (2).

J'avais ici pour le chlorhydrate un produit d'une pureté absolue; j'insiste sur ce point, car si sous l'influence des acides très-étendus, la morphine ne s'altère pas aussi vite que sous l'influence des alcalis, il faut cependant reconnaître qu'à la longue, plusieurs sels morphiques finissent par se colorer légèrement, ce qui indique un commencement d'altération que l'examen optique nous révèle avec fidélité.

9°. J'ai observé en dernier lieu une solution de morphine pure dans l'alcool; malheureusement cette solution était peu riche en morphine, elle n'en contenait que $\frac{1}{142}$; elle manifeste encore une rotation évidente vers la gauche; j'ai obtenu dans cette observation, pour le pouvoir moléculaire rotatoire propre à la morphine,

$$\alpha_r = -87{,}32 \nwarrow$$

Ce nombre concorde avec celui qui résulte des solutions acidulées, beaucoup mieux qu'on aurait osé l'espérer d'après l'excessive petitesse de la proportion de la substance active qui a pu être introduite dans la solution.

En ajoutant dans cette solution alcoolique de morphine 1 gramme d'acide chlorhydrique dans le tube de verre, j'ai observé une déviation de

$$-3^{\circ}{,}25 \nwarrow$$

ce qui est exactement semblable à l'observation faite avant l'addition d'acide.

J'ai saturé l'acide chlorhydrique par de l'ammoniaque, j'ai observé une déviation à gauche de

$$-3^{\circ}{,}00 \nwarrow$$

déviation qui correspond à la proportion pondérale du liquide neutre ajouté.

Ces observations concourent avec les faits exposés pour

démontrer que la morphine ne se modifie point *immédiatement* sous l'influence des acides affaiblis, au moins d'une manière appréciable; mais je me propose ultérieurement d'examiner si elle n'éprouve pas une altération plus sensible dans ces mêmes acides par un contact prolongé.

Narcotine et ses composés, voyez le tableau B, page 216.

1°. La grande insolubilité de la narcotine dans les dissolvants neutres à froid me fit d'abord penser qu'il était indispensable d'aider la dissolution de cette substance par une faible addition d'acide; j'employai en premier lieu, comme dissolvant, l'alcool faiblement aiguisé d'acide chlorhydrique, et j'observai un pouvoir moléculaire rotatoire de

$$\alpha_r = + 83{,}00 \nearrow$$

2°. Dans la seconde observation, j'employai l'eau comme dissolvant, favorisée par une petite quantité d'acide sulfurique et par une température de 50 degrés; le pouvoir fut alors de

$$\alpha_r = + 39{,}50 \nearrow$$

Évidemment, dans l'une ou dans l'autre observation et probablement dans les deux, la narcotine est modifiée; car, quoique la rotation observée s'exerce toujours vers la droite, le pouvoir est trop différent pour qu'on puisse admettre que la différence dépende d'erreurs d'observation.

3°. Je continuai d'employer l'eau comme dissolvant, en favorisant la dissolution par la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique; j'obtins alors un pouvoir de

$$\alpha_r = + 33{,}37 \nearrow$$

Il résulte de ces trois observations, que la narcotine est modifiée sous l'influence des acides, que la modification est d'autant plus considérable, que la proportion d'acide est plus grande, et que les dissolutions alcooliques éprouvent des changements plus complets que les dissolutions aqueuses.

4°. En effet, en faisant chauffer à 100 degrés pendant cinq heures une solution aqueuse de narcotine contenant

$\frac{5}{105}$ d'acide sulfurique, le pouvoir observé est de

$$\alpha_r = +41,90 \swarrow$$

beaucoup moindre que celui des dissolutions alcooliques acidulées, mais plus considérable aussi que celui des dissolutions aqueuses acidulées opérées sans intervention de chaleur et avec des faibles doses d'acides.

5°. J'ai cherché à vérifier si, en me mettant dans les mêmes circonstances que celles où je m'étais placé dans les premières observations, j'arriverais à des résultats pareils. Voici ce que l'expérience a répondu : de la narcotine dissoute dans de l'alcool acidulé avec une proportion d'acide un peu plus forte que dans l'expérience n° 1, m'a donné un pouvoir moléculaire rotatoire de

$$\alpha_r = +85,798 \swarrow$$

nombre qui se rapproche de 83,00 et dont l'augmentation coïncide avec l'accroissement d'acide. Il est bon d'observer que l'altération de la narcotine devient bientôt manifeste, car les liqueurs alcooliques acides prennent une couleur ambrée très-sensible.

6°. De la narcotine dissoute, comme dans l'expérience (3), dans de l'eau acidulée avec une faible proportion d'acide chlorhydrique, m'a donné un pouvoir de

$$\alpha_r = +33,96 \swarrow$$

nombre qui s'accorde suffisamment avec 33,37 et dont l'accroissement s'accorde encore avec une augmentation d'acide.

7°. Ces modifications éprouvées par la narcotine sous l'influence des acides m'ont fait désirer d'observer cette substance en dissolution sans intervention d'acide; malheureusement, la solubilité de la narcotine dans les dissolvants neutres à la température ordinaire est très-faible, l'alcool en dissout peu, l'éther en retient à peine $\frac{1}{100}$. Quoi qu'il en soit, je n'eus pas lieu de me repentir d'avoir fait cette

observation ; en effet, la narcotine en dissolution sans acide exerce un pouvoir tout différent de celui de la narcotine en dissolution dans les liquides acides ; son pouvoir moléculaire rotatoire ne s'exerce plus à droite, mais à gauche, comme la morphine ; l'énergie de ce pouvoir est très-grande, je l'ai trouvée

$$\alpha_r = -151,4$$

Quoique l'excessive petitesse de la proportion de substance active dont ce nombre est déduit, ne permette pas d'en considérer la valeur absolue comme entièrement certaine, sa grandeur prouve cependant l'intensité considérable de l'action exercée. Quant au sens de cette action, il est indubitable, car il est impossible de le méconnaître dans l'expérience.

Dans la dissolution éthérique neutre, j'ajoutai 1 gramme d'acide chlorhydrique : alors le sens de l'action s'intervertit. Le nouveau liquide, observé immédiatement, exerce la rotation à droite. La longueur du tube étant la même, la déviation observée à l'œil nu est de

$$+ 5^{\circ},3$$

au lieu de

$$- 6^{\circ},5$$

qu'elle exerçait avant l'addition d'acide.

Dans la liqueur acidulée j'ajoutai un léger excès d'ammoniaque liquide ; la liqueur se troubla, et laissa déposer une matière insoluble dans l'éther qui cristallisa, et que j'examinerai dans un autre travail. La liqueur filtrée a un pouvoir rotatoire moindre qu'avant l'addition d'ammoniaque pour la même longueur de tube ; il n'est plus que de $+ 3^{\circ},5$; il a conservé le même sens d'action vers la droite, mais il a diminué d'intensité. La narcotine ne sort donc pas intacte après l'action de l'acide ; elle a éprouvé une modification profonde, mais qui n'est encore que partielle, car j'ai pu en extraire de la narcotine exerçant son action propre vers la gauche.

8°. La narcotine est, comme on le sait, un peu soluble dans l'alcool ; je crus utile d'observer cette solution. J'obtins une liqueur ne contenant que $\frac{1}{142}$ de narcotine, encore je favorisai la dissolution des dernières parcelles de narcotine par l'addition de $\frac{20}{142}$ d'éther. Le pouvoir moléculaire de la narcotine obtenue de l'observation de cette dissolution est de $\alpha_r = -130°,582249$ ↖. Ce nombre est moins élevé que celui obtenu dans l'observation (7), mais il est peut-être plus exact, car j'ai eu moins à me défier de l'évaporation du dissolvant pendant qu'on le verse dans le tube ; ce qui doit avoir pour effet d'exagérer un peu le pouvoir. Toutefois l'excessive petitesse de la proportion de la substance active qui a pu être directement dissoute ne permet pas de répondre avec une entière certitude des nombres obtenus, et l'on n'en peut conclure que le sens ainsi que la grande énergie de l'action.

J'ajoutai dans le même tube en verre 1 gramme d'acide chlorhydrique ; immédiatement l'action change de sens : la liqueur exerce la rotation à droite. Observée à l'œil nu, elle est de $+ 4°,4$ ↗ : elle était, avant cette addition, de $- 5$ ↖.

Après la saturation de l'acide par l'ammoniaque, le pouvoir diminue, mais il ne change pas de sens ; ce n'est pas encore de la narcotine pure qui est séparée. Dans un travail à part, j'étudierai en détail ces réactions intéressantes.

Piperin.

Le piperin se rapproche de la narcotine par sa composition et par plusieurs caractères d'une grande importance ; il était dès lors très-intéressant d'examiner l'influence de ses dissolutions sur la lumière polarisée : malheureusement le piperin est extrêmement peu soluble dans les dissolvants neutres. Dans une première observation, je favorisai la dissolution de 5 grammes de piperin dans 100 grammes d'alcool au moyen de 2 grammes d'acide chlorhydrique ; la

solution ne manifesta aucun indice d'action sur la lumière polarisée : c'est un liquide neutre.

Craignant que l'acide n'eût modifié le pouvoir propre du piperin, je fis dissoudre 1 gramme de cette substance dans 100 grammes d'alcool ; mais cette dissolution ne manifesta pas davantage d'action sur la lumière polarisée.

Cette inactivité du piperin permet de le distinguer facilement de la narcotine, et la différence qui est ainsi manifestée confirme les considérations tirées de la chimie, qui ont déterminé M. V. Regnault à séparer le piperin des alcalis organiques dans son beau travail sur ces dernières substances (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LXVIII, p. 157).

M. Biot a, depuis longtemps, constaté que l'urée, qui se rapproche du piperin dans ses relations avec les acides, n'exerce non plus aucun pouvoir appréciable sur la lumière polarisée.

Strychnine et ses composés, voyez le tableau C, page 217.

1°. La strychnine est très-peu soluble à froid dans les dissolvants neutres. Comme c'est une base organique assez stable, j'ai cru qu'on pouvait favoriser sa dissolution dans l'eau par un peu d'acide chlorhydrique. Les dissolutions qu'on obtient ainsi contiennent encore peu de strychnine : quoi qu'il en soit, elles exercent toutes une action sur la lumière polarisée ; elles dévient les rayons vers la gauche.

La strychnine employée dans l'expérience (1), quoique bien cristallisée, n'était point d'une pureté absolue : elle se colorait sous l'influence de l'acide nitrique. En dissolution dans l'acide chlorhydrique très-affaibli, elle possède un pouvoir moléculaire rotatoire de

$$\alpha_r = -27,64$$

2°. Du chlorhydrate de strychnine très-blanc et très-pur fut dissous dans l'eau, à la température ordinaire ; ce dissolvant n'en prend pas plus de 2,5 pour 100, et la dé-

viation observée est assez faible. Le pouvoir déduit de cette observation est de

$$\alpha_r = -28{,}18 \nwarrow$$

pouvoir plus fort que pour la strychnine; mais n'oublions pas que, 1° nous avions à faire ici à un produit pur; 2° que, dans la première expérience, la liqueur contenait un léger excès d'acide qui a pu modifier le pouvoir du chlorhydrate de strychnine formé.

3°. J'ai fait dissoudre, à l'aide de la chaleur, 5 grammes de strychnine dans 100 grammes d'eau acidulée avec 2 grammes d'acide nitrique; la dissolution s'est colorée; filtrée bouillante, elle a laissé déposer 5 grammes de nitrate de strychnine, qui ont été purifiés à l'aide d'une nouvelle dissolution. Les cristaux, d'une blancheur parfaite, ont été desséchés à 40 degrés; on en a dissous 5 dans 250 grammes d'eau : l'observation nous a donné

$$\alpha_j = -38{,}16 \nwarrow$$

et

$$\alpha_r = -29{,}25 \nwarrow$$

Nous ne chercherons pas à déduire de cette observation le pouvoir propre de la strychnine, car nous verrons plus loin qu'elle subit une modification remarquable sous l'influence des acides.

4°. Le sulfate de strychnine employé dans les observations (4 et 5) était d'une blancheur parfaite et d'une grande pureté; on l'a desséché à 40 degrés. L'eau n'en dissout pas 2,5 pour 100, mais $\frac{2,5}{125}$. C'est, à peu près, le coefficient de solubilité dans l'eau à la température de 22 degrés centigrades des nitrate, chlorhydrate et sulfate de strychnine purs.

Le sulfate en dissolution dans l'eau me donna

$$\alpha_j = -33{,}37 \nwarrow$$

et

$$\alpha_r = -25{,}58 \nwarrow$$

5°. Le même sulfate de strychnine fut dissous dans l'alcool affaibli en favorisant la dissolution par une faible proportion d'acide sulfurique. Le pouvoir moléculaire rotatoire du sulfate fut alors de

$$\alpha_j = -36,43 \nwarrow$$

et

$$\alpha_r = -27,93 \nwarrow$$

Gardons-nous de conclure de ces observations le pouvoir de la strychnine, car les expériences suivantes vont nous apprendre que cette base éprouve une modification moléculaire très-remarquable sous l'influence des acides en proportion seulement convenable pour la saturer.

6°. Éclairé par l'observation de la narcotine sur les changements que les acides peuvent imprimer aux bases organiques, malgré son peu de solubilité dans les dissolvants neutres, j'ai voulu examiner des dissolutions de strychnine dans l'alcool. La première dissolution fut faite à l'aide de la chaleur ; l'alcool aqueux retint environ $\frac{1}{100}$ de strychnine. Cette solution dévie encore à gauche, mais son action est infiniment plus marquée que celle des sels de strychnine. En effet, voici le pouvoir moléculaire rotatoire de la strychnine déduit de cette observation,

$$\alpha_j = -178,407 \nwarrow$$

ou

$$\alpha_r = -136,78 \nwarrow$$

pouvoir très-différent de

$$\alpha_r = -27,64 \nwarrow$$

qu'on a déduit de l'expérience (1).

Dans la dissolution alcoolique de strychnine j'ai ajouté, pour le tube en verre de 499^{mm},5, 1 gramme d'acide chlorhydrique ; l'action de la solution s'exerce encore vers la gauche, mais il a décru considérablement : au lieu de — 8°,75, ce n'est plus que — 2°.

J'ai saturé cette liqueur acide par de l'ammoniaque en

excès ; j'observe alors dans le même tube en verre ; immédiatement la direction a repris son amplitude première vers la gauche de — 6°,5, ce qui se rapproche de — 8°,75 observé en premier lieu, si l'on a égard à la proportion pondérale du liquide neutre ajouté.

Cette solution, examinée le lendemain, ne donne plus que 5 degrés vers la gauche ; mais on remarque de la strychnine cristallisée sur les parois du tube.

7°. J'ai répété les observations précédentes avec de la strychnine très-pure, dissoute à froid dans de l'alcool aqueux ; la dissolution ne tenait que $\frac{1}{160}$ de strychnine, et cependant le pouvoir est très-manifeste. J'ai déduit de cette observation pour la strychnine le pouvoir moléculaire rotatoire suivant,

$$\alpha_j = -\ 172{,}27 \nwarrow$$

ou de

$$\alpha_r = -\ 132{,}077 \nwarrow$$

nombre qui ne s'éloigne pas beaucoup de celui obtenu (6).

Dans cette dissolution alcoolique de strychnine j'ai ajouté 1 gramme d'acide chlorhydrique, et l'intensité de la rotation diminue immédiatement : je n'observe plus que — 1°,5, au lieu de — 4°,7.

En saturant par de l'ammoniaque l'acide ajouté, j'observe immédiatement — 4°. Ces observations démontrent que la strychnine éprouve, sous l'influence des acides avec lesquels elle se combine, une modification moléculaire, mais qu'elle sort intacte de cette combinaison lorsque l'acide est saturé par une base plus puissante.

Brucine et ses composés, voyez le tableau D, page 218.

La brucine est facile à observer à l'état de dissolution, sans être combinée avec les acides ; car, isolée, elle est très-soluble dans l'alcool, et l'on peut obtenir des dissolutions d'une concentration satisfaisante.

La brucine que j'ai employée était très-pure en cristaux volumineux bien nets.

1°. La liqueur contenant $\frac{4}{105}$ de brucine, la déviation, observée à l'œil nu, est de 18 degrés vers la gauche; on déduit de cette observation le pouvoir moléculaire rotatoire propre de la brucine

$$\alpha_j = -84,125 \nwarrow$$

et de

$$\alpha_r = -64,486 \nwarrow$$

2°. J'ajoutai, dans la même dissolution, $\frac{1}{106}$ d'acide chlorhydrique; le pouvoir diminue; la déviation, observée à l'œil nu quelques heures après, n'est plus que de — 3°,9 au lieu de — 18 degrés. Si l'on cherchait à déduire de cette observation le pouvoir rotatoire moléculaire propre de la brucine, on arriverait au résultat suivant :

$$\alpha_j = -18,22 \nwarrow$$

ou de

$$\alpha_r = -13,97 \nwarrow$$

résultat qui peut s'appliquer aux sels de brucine, mais qui ne convient nullement à cette base isolée.

3°. L'observation (1) avait été faite dans un tube de cuivre étamé; pour mieux suivre les modifications de la brucine, je me servis d'un tube de verre. La brucine que j'ai employée se présentait sous forme de gros cristaux limpides. La liqueur contenait 5 grammes de brucine et 100 grammes d'alcool; je ne déterminai pas par l'expérience la densité de la liqueur, mais j'étais dans les mêmes conditions que dans l'expérience (1), et j'adoptai le nombre obtenu. La déviation, observée à l'œil nu, fut de — 16°,25. On en déduit le pouvoir moléculaire rotatoire de la brucine

$$\alpha_j = -79,93 \nwarrow$$

et de

$$\alpha_r = -61,27 \nwarrow$$

pouvoir un peu plus faible que dans l'observation (1); mais je fais observer que les cristaux employés dans cette première expérience étaient efleuris; que dans la dernière

expérience ils étaient limpides et contenaient alors une proportion d'eau plus forte.

Dans le tube contenant cette solution alcoolique de brucine, j'ajoutai 1 gramme d'acide chlorhydrique; comme dans l'expérience (2), le pouvoir décroît immédiatement, il tombe aussitôt à — 4°; après 10 minutes, — 3°,5; après $1^h 30^m$, — 3 degrés; il reste stationnaire à ce nombre.

La solution acide fut saturée par un léger excès d'ammoniaque, le pouvoir reprend son énergie primitive; on observe, à l'œil nu, immédiatement — 16 degrés ↘ de déviation.

La liqueur, faiblement ammoniacale, fut examinée le lendemain; la déviation, à l'œil nu, après 24 heures, s'était fixée à — 19,5 ↘.

Ainsi, sous l'influence de l'ammoniaque, il est évident que la brucine est modifiée en sens inverse que sous l'influence des acides.

J'ai alors saturé l'ammoniaque, et mis un léger excès d'acide chlorhydrique; la déviation tombe aussitôt, à l'œil nu, à — 3 degrés.

Maintenant qu'on est averti de ces changements moléculaires si remarquables, sous des influences en apparence si peu puissantes, on peut s'apercevoir que les dissolutions alcooliques de brucine se colorent sous l'influence d'une faible dissolution d'acide, pour se décolorer immédiatement par la saturation de cet acide au moyen de l'ammoniaque.

Cinchonine et ses composés, voyez le tableau E, page 219.

La cinchonine diffère des alcalis végétaux examinés précédemment, parce que constamment, soit combinée, soit libre, elle dévie à droite les rayons de lumière polarisée. Celle qui m'a servi dans mes expériences était très-pure; elle était cristallisée en petits prismes rhomboïdaux.

1°. Connaissant le peu de solubilité de la cinchonine dans les dissolvants neutres, je m'étais d'abord arrêté à n'exa-

miner que les solutions dans les acides extrêmement affaiblis. Dans une première observation j'ai employé l'alcool acidulé avec l'acide chlorhydrique : la dissolution s'effectue à la température ordinaire. Le pouvoir moléculaire rotatoire de la cinchonine, déduit de cette observation, serait de

$$\alpha_r = + 190,40$$

2°. Dans une seconde expérience, la cinchonine fut dissoute dans l'eau acidulée avec l'acide nitrique; son pouvoir devint alors

$$\alpha_r = + 191,00$$

nombre assez rapproché de l'expérience (1) pour nous montrer que, si les acides extrêmement étendus à froid modifient la cinchonine, cette action uniforme est la même dans l'eau et dans l'alcool.

3°. Dans l'expérience (3), c'est encore l'eau qui fut employée; son action dissolvante fut aidée par une faible proportion d'acide sulfurique; le pouvoir fut de

$$\alpha_r = + 199,00$$

ce qui commence à s'éloigner un peu des expériences (1 et 2), mais dans des limites assez restreintes pour ne point faire penser encore à une modification moléculaire déterminée par l'action des acides.

4°. Du nitrate de cinchonine, très-régulièrement cristallisé, fut dissous en faible proportion dans l'alcool; le pouvoir déduit de cette observation est, pour le nitrate de cinchonine cristallisé, de

$$\alpha_j = + 224,98$$

et de

$$\alpha_r = + 172,48$$

Si, en prenant pour base l'analyse du nitrate de cinchonine par M. Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 148), on cherche à déterminer le pouvoir moléculaire rotatoire propre de la cinchonine, en ayant égard à la proportion pondérale de cinchonine con-

tenue dans le nitrate, on arrive au nombre suivant :

$$\alpha_r = + 217,21$$

nombre évidemment beaucoup trop élevé si on le compare à celui des observations (1 et 2).

De cette dernière expérience, comparée aux précédentes, on devait inférer que l'action moléculaire de la cinchonine sur la lumière polarisée est modifiée, soit temporairement, soit d'une manière permanente, par l'action des acides qu'on lui associe dans un même milieu. Mais des expériences ultérieures semblent indiquer que c'est le premier résultat qui se produit. En effet, nous verrons bientôt que les acides, même étendus, affaiblissent *temporairement* le pouvoir rotatoire moléculaire propre à la cinchonine; or, dans les expériences (1, 2 et 3), les solutions que l'on observait présentaient une action acide très-prononcée.

Dans la solution précédente de nitrate de cinchonine, j'ai ajouté 1 gramme d'ammoniaque; la liqueur, observée immédiatement à l'œil nu, m'a donné une rotation de + 15 degrés au lieu de + 16°,875 précédemment observé; le lendemain, le pouvoir n'était plus que de + 13 degrés, mais de la cinchonine avait cristallisé sur les parois du tube.

5°. Le chlorhydrate de cinchonine employé pour cette observation était régulièrement cristallisé en prismes quadrilatères diaphanes; il fut facile de le dissoudre dans l'eau; son pouvoir moléculaire rotatoire, déduit des observations, fut de

$$\alpha_r = + 139,50$$

6°. Dans cette expérience, la dissolution de la cinchonine dans l'alcool fut favorisée par l'acide chlorhydrique, et par une chaleur soutenue de 60 degrés centigr. Ces circonstances contribuèrent sans doute à altérer la cinchonine, et à diminuer son pouvoir rotatoire moléculaire, qui ne fut que de

$$\alpha_r = + 169,56$$

7°. Ces variations dans le pouvoir de la cinchonine traitée par les acides étendus devaient m'inspirer le désir d'observer cette base en dissolution dans les dissolvants neutres. L'éther et l'eau n'en retiennent que des traces ; la dissolution alcoolique que j'ai observée n'en contenait que $\frac{1}{176}$, et cependant son action est encore très-manifeste ; la déviation à l'œil nu est de + 7°,5, et le pouvoir moléculaire rotatoire de la cinchonine, déduit de cette observation, est de

$$\alpha_r = + 237,54$$

nombre le plus élevé que j'aie obtenu jusqu'ici.

J'ai ajouté, dans cette dissolution alcoolique de cinchonine, 1 gramme d'acide chlorhydrique ; la déviation, immédiatement observée à l'œil nu, n'est plus que de + 7 degrés au lieu de + 7°,5.

La différence — 0°,5 est dans le sens que nous avons reconnu tout à l'heure à l'action des acides sur la cinchonine ; mais elle est trop petite pour que j'ose en répondre.

L'acide fut saturé par un léger excès d'ammoniaque, et la déviation observée fut alors de + 7°,25. Cette observation indiquerait que la cinchonine, qui diminue de pouvoir lorsqu'elle se combine avec les acides, sort intacte de ces combinaisons lorsqu'on la déplace par une base plus puissante qu'elle ; mais cette conséquence doit être suspendue jusqu'à ce qu'on ait trouvé un dissolvant qui puisse la contenir, en plus grande abondance, à l'état d'isolement.

Quinine et ses composés, voyez le tableau F, page 220.

La quinine, comme on le sait, accompagne la cinchonine dans la plupart des écorces fournies par les arbres appartenant au genre *cinchona*. Si ces deux bases organiques diffèrent l'une de l'autre par plusieurs propriétés chimiques importantes, elles se rapprochent cependant de la manière la plus intime par leur composition chimique, établie définitivement par les analyses de M. Regnault (*loc. citat.*), par leurs propriétés physiologiques et par leurs usages théra-

peutiques ; sous ce dernier point de vue, la cinchonine est, en quelque sorte, le satellite de la quinine, comme la brucine est celui de la strychnine, comme la codéine est celui de la morphine ; les propriétés thérapeutiques sont exactement pareilles, et ne diffèrent que par une moindre intensité.

On pourrait s'attendre, d'après ces rapprochements, à voir la quinine agir d'une façon analogue à la cinchonine sur la lumière polarisée, et révéler ainsi une constitution moléculaire semblable ; mais il n'en est rien : toujours la cinchonine dévie à droite les rayons de la lumière polarisée, et la quinine, soit libre, soit combinée, les dévie toujours à gauche avec une intensité de même ordre.

1°. La quinine est facile à obtenir à l'état de pureté ; celle que j'ai employée était blanche et offrait l'apparence résineuse particulière, propre à cette base organique non cristallisée ; sa grande solubilité dans l'alcool permet de l'observer à l'état de liberté. La déviation obtenue dans cette première observation fut observée par M. Biot, la dissolution alcoolique étant à $\frac{10}{110}$. J'avais préparé moi-même la quinine, et dosé la solution, la température étant à 22 degrés centigrades. Cette déviation fut, à l'œil nu, de $-64°,5$ ↘ ; d'où l'on déduit, pour le pouvoir rotatoire moléculaire propre à la quinine,

$$\alpha_r = 121,728 \searrow$$

2°. Désirant m'assurer de la pureté de la quinine que j'avais préparée, dans une autre opération, je répétai l'observation avec une solution alcoolique de quinine ne contenant plus que $\frac{6}{106}$ de cette base, la température étant de 22°,5 centigrades, le 20 septembre, à 2 heures après midi. La déviation, observée à l'œil nu, fut de 38°,3, et le pouvoir moléculaire rotatoire de la quinine, déduit de cette observation, fut de

$$\alpha_r = -121,348 \searrow$$

nombre qui s'accorde d'une manière très-satisfaisante avec celui de l'observation (1).

3°. La dissolution précédente fut observée dans le tube de verre, et conservée une journée entière dans ce même tube; le lendemain au matin (21 septembre, à $8^h 30^m$), la température étant à 16 degrés centigrades, j'observai la liqueur contenue dans mon tube, et je fus très-étonné d'observer une différence notable dans le chiffre de la déviation; au lieu de — 38°,3 j'obtins — 40,9. Cette différence était trop considérable pour provenir d'une erreur d'observation, il fallait en trouver la cause. Le même jour, à 1 heure, la température étant revenue à 22°,5 centigrades, j'observai la même dissolution, et la déviation, à l'œil nu, revint alors à 38°,25.

Le 23 septembre au matin, le tube fut ramené à cette même température de 16 degrés, et le pouvoir reprit son amplitude; la déviation observée fut encore de — 40°,9. Si l'on déduit de cette observation le pouvoir moléculaire rotatoire de la quinine, on a

$$\alpha_r = -129,585 \nwarrow$$

4°. Pour ne laisser aucune incertitude sur la réalité de l'influence de la température, sur le pouvoir moléculaire rotatoire de la quinine, le même tube contenant la même dissolution fut exposé au soleil, le 22 septembre, à 2 heures. Il fut observé après 30 minutes d'exposition. La déviation, observée à l'œil nu, n'est plus que de — 36°,2 au lieu de — 40°,9, et le pouvoir rotatoire, déduit de cette observation, de

$$\alpha_r = -114,595 \nwarrow$$

Ces observations établissent nettement, 1° que l'élévation de température diminue le pouvoir moléculaire rotatoire propre à la quinine; 2° que par l'abaissement de température, cette base reprend son pouvoir primitif.

M. Biot a depuis longtemps constaté que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique varie aussi temporairement sous l'influence de la température ambiante. Mais la mo-

dification est de sens contraire. L'élévation de la température *augmente* l'intensité de l'action de l'acide tartrique suivant une loi régulière que M. Biot a déterminée expérimentalement, au lieu que cette élévation *affaiblit* le pouvoir de la quinine. Mais je n'ai pas eu encore la possibilité de déterminer si la variation suit la même loi.

5°. On retira du tube de l'expérience précédente un très-petit volume de la solution, qui fut remplacé par 1 gramme d'acide chlorhydrique. Quoique cette opération diminuât quelque peu la proportion pondérale de substance active dans l'unité de poids de la solution, la température étant encore de 22°,5, la déviation vers la gauche augmente immédiatement, elle était de — 38°,3 à l'œil nu, elle s'élève aussitôt à — 44°,33 également à l'œil nu, ce qui donnerait à la quinine ainsi modifiée par l'acide chlorhydrique, un pouvoir de

$$\alpha_r = -142,176$$

Dans cette dissolution alcoolique et chlorhydrique de quinine, un très-petit volume fut remplacé par 1gr,3 d'ammoniaque liquide, la déviation vers la gauche diminua aussitôt; elle descendit à — 37 degrés à l'œil nu, ce qui se rapproche beaucoup de la déviation primitive, surtout si on prend en considération la proportion de liquide inactif ajouté.

En augmentant de 1 gramme la proportion d'ammoniaque dans cette dissolution, la liqueur prit une réaction fortement alcaline, mais la déviation resta encore — 36 degrés, ce qui, ayant égard à la quantité d'ammoniaque ajoutée, s'accorde avec le résultat précédent.

Il ressort de ces faits que les acides accroissent le pouvoir moléculaire rotatoire de la quinine, que les alcalis qui la déplacent lui rendent le pouvoir primitif, mais l'action des alcalis sur elle s'arrête là ; ils ne modifient pas son pouvoir d'une manière permanente, du moins par leur action

immédiate. Il reste à étudier l'effet de leur présence prolongée.

6°. On sait que le sulfate de quinine se dissout avec facilité dans l'eau acidulée avec l'acide sulfurique, et que les solutions prennent cette belle nuance opaline qui est un indice d'une composition moléculaire instable. On peut observer ainsi une solution de sulfate de quinine concentrée, c'est ce que j'ai fait; la solution tenait $\frac{10}{110}$ de sulfate de quinine d'une blancheur parfaite, cristallisé sous forme d'aiguilles soyeuses. La déviation exercée par cette solution est considérable, elle égale à l'œil nu à — 90°,5, elle correspond à un pouvoir moléculaire rotatoire de

$$\alpha_r = -147,74 \nwarrow$$

En adoptant l'analyse du sulfate de quinine fait par M. Regnault (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 142), en ayant égard à la proportion pondérale de quinine contenue dans le sulfate, l'observation précédente nous donne

$$\alpha_r = -192,65 \nwarrow$$

pour pouvoir moléculaire rotatoire de la quinine modifiée par un excès d'acide sulfurique.

Il n'est pas besoin d'ajouter que la quinine sort, sinon en totalité, au moins en très-grande partie, intacte. Lorsqu'on sature l'acide par l'ammoniaque, c'est en effet le moyen employé pour avoir la quinine.

7°. Le sulfate de quinine se dissout moins facilement dans l'alcool que dans l'eau, sous l'influence d'un excès d'acide sulfurique. Pour obtenir une solution également concentrée, il a fallu une proportion plus grande de cet acide; sa solution obtenue ainsi possède encore un pouvoir considérable, elle détermine une déviation à gauche de — 79 degrés à l'œil nu, ce qui conduit, pour le sulfate de quinine, à un pouvoir moléculaire rotatoire de

$$\alpha_r = -149,50 \nwarrow$$

nombre peu différent de celui que nous avions obtenu dans l'expérience n° 6. Toutefois, si comme nous l'avons fait précédemment, on en déduit le pouvoir de la quinine ainsi associée à l'acide, on trouve

$$\alpha_r = -194,95 \searrow$$

s'il n'y a pas d'erreur d'observation, comme je le crois, la modification est un peu plus considérable dans l'alcool et sous l'influence d'un plus grand excès d'acide, que dans l'eau moins fortement acidulée.

8°. On comprend sans peine que cette action si nette et si caractéristique des acides sur la quinine, permettra non-seulement de la reconnaître, mais de s'apercevoir encore si la quinine retient de l'acide; en effet, c'est ce qui m'était arrivé dans l'observation (8), et le pouvoir moléculaire rotatoire obtenu de $\alpha_r = -139°,6 \searrow$ étant trop élevé pour de la quinine observée à la température de 21°,5 centigrades, j'ai dû penser qu'elle n'était pas pure, et j'ai, en effet, reconnu qu'elle retenait un peu de sulfate.

Je n'ai pas besoin d'ajouter, cela découle naturellement des faits que je viens d'exposer, que rien ne sera plus facile maintenant que de s'assurer de la manière la plus précise de la pureté du sulfate de quinine, si heureusement employé en médecine.

La quinine possède des propriétés optiques si belles et qui la caractérisent avec tant de netteté, que la solution de ce problème ne présente aucune difficulté.

Nos soldats d'Afrique, qui sont exposés à des fièvres intermittentes si tenaces, à des fièvres pernicieuses si meurtrières, pourront recevoir désormais du sulfate de quinine d'une pureté toujours éprouvée.

Dans une prochaine communication, je me propose d'étudier les propriétés optiques des principes fébrifuges neutres, *salicine, phloridzine, cynisin,* etc.

Si nous revenons maintenant sur l'ensemble des résultats

exposés dans ce travail, nous trouvons comme premier fait général, le suivant :

Tous les alcalis végétaux examinés en solution, soit neutre, soit acide, exercent une action manifeste sur la lumière polarisée.

Nous trouvons ensuite que sur six de ces alcalis que nous avons étudiés, cinq à l'état de solution dans l'alcool ou l'éther dévient à gauche les rayons de la lumière polarisée ; un seul les dévie à droite, et cela avec une grande énergie : c'est la cinchonine.

Tous ces alcalis sont modifiés temporairement dans leur constitution moléculaire, par l'intervention des acides. Cette modification est à peine appréciable pour la morphine, mais pour tous les autres elle est très-manifeste.

Lorsque ces mêmes alcalis sont mis en solution sous l'influence des acides, en proportion seulement suffisante pour les saturer, leur pouvoir propre s'affaiblit généralement dans la combinaison ; il y a toutefois une exception à cette règle pour la quinine, dont le pouvoir propre augmente sous cette influence.

Le pouvoir de la cinchonine diminue temporairement, celui de la quinine augmente aussi temporairement ; sous l'influence des acides, ces deux bases présentent alors un rapprochement digne d'être noté. Le pouvoir rotatoire moléculaire que la quinine acquiert sous l'influence des acides est de

$$\alpha_r = -192,65 \nwarrow$$

et celui de la cinchonine devient

$$\alpha_r = +191,00 \nearrow$$

nombres très-rapprochés, mais en sens inverse.

Pour la strychnine et pour la brucine, la diminution temporaire de rotation sous l'influence des acides est très-considérable ; mais, chose digne d'être remarquée, ces deux bases qui offrent tant de rapprochements dans leur compo-

sition chimique et dans leurs propriétés physiologiques, en présentent encore sous le point de vue des modifications moléculaires éprouvées par les acides. La modification moléculaire qu'elles éprouvent sous cette influence paraît être proportionnelle à leur pouvoir primitif.

Le pouvoir primitif de la strychnine est assez exactement le double de celui de la brucine; le pouvoir de la strychnine modifiée temporairement par les acides est encore assez exactement le double de celui de la brucine modifiée temporairement par les acides.

De tous les alcalis végétaux, celui qui éprouve des changements moléculaires les plus complets par l'intervention des acides, c'est la narcotine; ce n'est pas seulement une diminution de pouvoir exercé dans le même sens, mais un changement dans le sens. La narcotine pure dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée; soumise à l'influence des acides, c'est à droite que s'exerce la déviation.

En saturant par de l'ammoniaque en excès les acides ajoutés à nos bases organiques, il pouvait se présenter trois cas principaux: 1° ou la base sortait intacte de sa combinaison avec l'acide; 2° ou elle en sortait modifiée; 3° ou bien encore elle éprouvait un changement moléculaire en sens inverse, sous l'influence de l'excès d'ammoniaque; ces trois cas se sont présentés. La morphine, la strychnine, la brucine, la quinine, sont sorties intactes de leurs combinaisons avec les acides. Pour la narcotine, le pouvoir qui était tourné à droite sous l'influence des acides s'exerce encore dans ce sens, malgré la saturation de l'acide par l'ammoniaque.

C'est la brucine qui nous a offert le changement moléculaire en sens inverse de celui produit par les acides sous l'influence de l'ammoniaque. Les acides dépriment l'énergie de son pouvoir rotatoire moléculaire primitif, l'ammoniaque l'augmente. Sous l'influence de cette base, la déviation propre à la brucine est notablement dépassée.

NOTE DE M. BIOT (1).

(Luc à l'Académie des Sciences en présentant le Mémoire précédent de M. Bouchardat.)

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie, de la part de M. Bouchardat, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, une suite considérable d'expériences sur les propriétés optiques des alcalis végétaux, observés en solution dans des liquides inactifs, comme l'eau, l'alcool ou les éthers, soit à l'état d'isolement, soit en présence des acides et des alcalis minéraux. Comme ce travail m'a semblé de nature à intéresser les physiciens, les chimistes et aussi les médecins, par ses applications, je demande à l'Académie la permission de lui en exposer brièvement le but, l'utilité théorique et les principaux résultats.

M. Bouchardat avait été conduit à entreprendre ces recherches par l'espoir fondé d'en tirer des caractères utiles pour les applications pharmaceutiques et médicales, si les alcalis organiques se trouvaient au nombre des corps qui agissent moléculairement sur la lumière polarisée. Il reconnut bientôt qu'en effet ils exercent tous sur cette lumière des actions très-marquées et très-diverses, soit pour l'intensité, soit pour le sens, lesquelles se transportent dans leurs combinaisons avec les acides et les alcalis inorganiques, en y présentant des variations caractéristiques de leur union plus ou moins intime avec ces substances, ainsi que des modifications passagères ou durables qu'elles leur font éprouver.

Pour sentir l'importance théorique de ces nouvelles ob-

(1) Nous avons jugé utile d'insérer cette Note de M. Biot, parce qu'elle fixe la place que les nouvelles observations de M. Bouchardat doivent prendre parmi les recherches du même genre déjà publiées, et qu'elles indiquent plusieurs applications théoriques auxquelles elles sont spécialement propres. (R.)

servations, il faut se rappeler que, pendant longtemps, les substances organiques où des propriétés de ce genre avaient été découvertes, étaient toutes d'une nature si peu stable, que les acides ou les alcalis minéraux avec lesquels on essayait de les combiner leur imprimaient des modifications permanentes, de sorte qu'on ne les retirait plus de ces combinaisons dans leur état primitif; et ainsi l'on ne pouvait tirer aucun parti de ces faits pour étudier les conditions mécaniques des réactions chimiques dans leur cas le plus simple, celui où elles s'opèrent sans décomposition mutuelle, ce qui était pourtant une des applications théoriques les plus utiles que ces nouvelles propriétés moléculaires pussent faire espérer. Ce pas fut heureusement franchi, lorsqu'on reconnut que l'acide tartrique possédait des propriétés pareilles. Car alors, pouvant être dissous dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, soit à l'état d'isolement, soit en présence des alcalis minéraux ou d'autres acides, sans en éprouver de décomposition, on pouvait dans tous ces cas suivre, par les changements passagers des propriétés optiques, le progrès successif des réactions qui s'opéraient. Mais, par une exception jusqu'à présent unique entre tous les corps connus, l'acide tartrique porte dans ces observations une propriété qui, en les rendant plus curieuses à étudier, les rend aussi plus difficiles, et d'une application théorique moins simple. En effet, tandis que toutes les autres substances douées du pouvoir rotatoire impriment aux plans de polarisation des divers rayons simples des dispersions presque identiques dans leurs rapports, l'acide tartrique, observé à l'état d'isolement dans les liquides inactifs, sépare ces plans les uns des autres suivant des lois toutes différentes, lesquelles varient encore avec la nature du dissolvant; et, pour le même dissolvant, avec la proportion relative de l'acide et la température de la dissolution. Puis il perd tout à coup cette spécialité temporairement, dans les combinaisons quelque peu énergiques où on l'engage, pour la repren-

dre quand on l'en a retiré, ou quand on a neutralisé le corps qui agissait sur lui. Ces mutations de l'acide tartrique deviennent précieuses sans doute pour montrer s'il est actuellement libre ou engagé dans une combinaison avec les substances, qui changent ainsi momentanément son pouvoir. En profitant de cette mobilité, on peut disposer pour ainsi dire à son gré de ses affections, jusqu'à lui donner, dans un milieu de nature identique, le pouvoir rotatoire vers la droite sur une portion du spectre lumineux, et vers la gauche pour les autres rayons, en variant les proportions du dissolvant, ainsi que la température de la solution. Ces singuliers phénomènes ont fourni la matière de plusieurs Mémoires, insérés dans la collection de l'Académie, et l'on s'est efforcé d'en déduire les nombreuses conditions de mécanique chimique qu'ils révèlent. Mais les nouvelles observations de M. Bouchardat sur les alcalis végétaux fourniront des épreuves d'une étude bien plus facile, qui devront désormais précéder celles-là pour la recherche des conséquences théoriques. Car d'abord tous ces corps suivent la loi de dispersion générale, dans l'état d'isolement, ainsi que dans les diverses combinaisons où on les engage sous l'œil de l'expérimentateur, ce qui simplifie l'étude comparative des effets qu'ils subissent; et, en outre, si quelques-uns d'entre eux sont immédiatement modifiés d'une manière permanente dans l'acte même de ces combinaisons, il en est plusieurs qui les subissent, au moins temporairement, sans en être sensiblement altérés, puisqu'ils reprennent toutes leurs propriétés primitives, et reproduisent les mêmes déviations primordiales quand on en sépare, à l'aide d'une affinité plus puissante, le corps qui les retenait. Ceci offrira donc un nouveau champ d'étude très-étendu et très-fructueux aux physiciens ainsi qu'aux chimistes, qui voudront éclairer les considérations complexes tirées de la chimie des masses sensibles, par les caractères individuellement moléculaires que ces phénomènes établiront.

NOUVEAU MOYEN EUDIOMÉTRIQUE;

PAR M. ALPH. DUPASQUIER.

Tous les moyens eudiométriques connus, ou peuvent donner lieu à des erreurs notables, ou présentent des difficultés de manipulation, ou demandent trop de temps pour que l'absorption de l'oxygène soit complète. Généralement on ne pratique l'eudiométrie qu'avec l'hydrogène ou le phosphore. Mais l'opération eudiométrique par l'hydrogène, opération qui est la plus exacte de toutes, ne peut être faite convenablement que dans un laboratoire de chimie; mais celle par la combustion lente du phosphore, qui est plus facile et praticable partout, peut entraîner des erreurs assez graves et demande d'ailleurs un temps assez long pour être pratiquée.

Ces considérations m'ont engagé à tirer parti de la propriété que possède l'hydrate de protoxyde de fer, d'absorber très-activement l'oxygène, pour l'appliquer à l'analyse de l'air. Comme on ne peut conserver l'hydrate ferreux, je l'obtiens pendant l'opération eudiométrique elle-même, par la réaction de la potasse sur le sulfate de protoxyde de fer.

La manière de procéder à cette analyse est prompte, et les résultats qu'elle donne sont très-exacts : elle offre d'ailleurs l'avantage de pouvoir doser, dans la même opération, l'acide carbonique *anormal* de l'air qu'on soumet à l'analyse.

L'appareil dont je me sers pour cette analyse est tout simplement un tube gradué en 100 parties, mais auquel j'ai ajouté un obturateur en verre, qui en fait un instrument tout spécial (1).

Cet instrument consiste donc en un tube de verre fermé par une extrémité, de 30 centimètres de longueur totale, et d'un diamètre intérieur de 15 millimètres. Une partie de ce tube, dont la capacité (dans la portion graduée) est de 50 centimètres cubes, a été divisée en 100 parties ou degrés, représentant chacun un demi-centimètre cube. La partie du tube qui n'est pas graduée n'offre qu'une longueur de 3 centimètres. Ce tube, usé à l'émeri à son extrémité inférieure, entre dans un obturateur qui s'y ajuste d'une manière exacte, comme un flacon à l'émeri s'ajuste à son bouchon de verre. Cet obturateur est creux comme un dé à coudre et présente un rebord supérieur et un rebord inférieur. La longueur de l'obturateur est de 4 centimètres et sa profondeur de 3 centimètres.

Manière d'opérer. — On remplit le tube d'eau, puis on laisse

---

(1) On peut se procurer cet eudiomètre chez MM. Boyveau et Pelletier, rue des Francs-Bourgeois-Saint-Michel, à Paris.

écouler ce liquide jusqu'à ce que l'air à analyser occupe tout l'espace compris entre zéro et 100 degrés. Si l'on suppose que l'air contient de l'acide carbonique dans une proportion anormale, on introduit un petit morceau de potasse dans le vide de l'obturateur et l'on ferme le tube. On agite ensuite pendant deux ou trois minutes, on plonge dans l'eau l'extrémité inférieure du tube et l'on note la quantité de gaz absorbé, ce qui indique celle de l'acide carbonique anormal. Lorsque l'air ne contient plus que de l'oxygène et de l'azote, on introduit dans l'obturateur 2 grammes de potasse caustique et 5 grammes de sulfate de protoxyde de fer récemment cristallisé, ou bien conservé. On plonge ensuite l'obturateur dans l'eau, on fait dégager les bulles d'air qui peuvent adhérer à la potasse et au sulfate ferreux, puis on fixe avec soin le tube dans l'obturateur et l'on retire l'appareil de l'eau, quand on s'est assuré que le tube est parfaitement fermé; alors on l'agite horizontalement et sans cesse pendant une demi-heure, qui suffit, en opérant sur l'air normal, pour que tout l'oxygène soit absorbé. On plonge alors dans l'eau l'extrémité inférieure de l'instrument, on laisse écouler la bouillie liquide formée par l'oxyde de fer, on lave le tube sans laisser rien perdre du résidu gazeux, et l'on fait affleurer le liquide extérieur avec le liquide intérieur; puis, on note la quantité du gaz qui a disparu, ce qui représente l'oxygène. En opérant avec soin sur de l'air normal, il y a 21 degrés d'absorbés et il reste 79 degrés qui représentent la proportion de l'azote. Si, après la demi-heure expirée, on craint que tout l'oxygène ne soit pas absorbé, on desserre légèrement l'obturateur plongé dans l'eau, en opérant un mouvement de torsion. On laisse ainsi rentrer un peu d'eau qui remplace le gaz absorbé. On agite ensuite de nouveau pendant 8 ou 10 minutes, et l'on recommence l'essai qui vient d'être indiqué. Si alors on ne voit aucun changement à la hauteur intérieure du liquide, l'absorption est complète et l'opération est terminée.

Théorie. — Dans cette opération, la potasse s'empare de l'acide du sulfate ferreux et précipite son oxyde à l'état d'hydrate qui est blanc ou blanc grisâtre, mais qui se colore bientôt en vert, en vert foncé, puis en vert noir quelquefois mélangé de rouille par l'absorption de l'oxygène. La quantité d'eau restée dans le tube et dans l'obturateur suffit pour opérer la solution et former une bouillie un peu liquide; une plus grande quantité serait nuisible: l'absorption ne se ferait pas aussi bien. L'agitation horizontale et continuelle du tube a pour but de renouveler continuellement les surfaces et de faciliter l'absorption.

Remarques diverses. — La potasse qu'on emploie doit être blanche. Quand elle a été trop calcinée, elle présente une nuance grisâtre ou verdâtre et contient du peroxyde de potassium qui se

décompose dans l'eau et laisse dégager de l'oxygène, ce qui retarde l'absorption de l'oxygène de l'air soumis à l'analyse.

Le sulfate de fer doit être d'un vert clair, c'est-à-dire nullement altéré par l'air. On peut le conserver longtemps sans altération en le faisant cristalliser dans une solution chargée d'acide sulfurique. Bien qu'il ne retienne alors que son acide combiné, l'expérience a appris qu'il se conserve très-facilement et sans subir d'altération à l'air.

Pour arriver à une grande exactitude, il convient d'opérer dans de l'eau qui ait été exposée à l'air et qui ait la même température que l'atmosphère. Une eau plus chaude ou plus froide que l'atmosphère peut modifier faiblement le volume de l'air intérieur et rendre les résultats un peu moins exacts. Cette observation s'applique d'ailleurs à tous les procédés eudiométriques.

Pour que cet eudiomètre fût facilement portatif, je n'ai pas subdivisé chaque degré en cinquièmes ou en dixièmes, ce qui m'aurait forcé de lui donner plus de longueur; la division en degrés simples suffit d'ailleurs pour la plupart des cas où l'on a besoin de pratiquer l'analyse de l'air. Pour obtenir une plus grande précision, et lorsqu'il s'agit d'opérer dans un laboratoire de chimie, je me sers d'un tube beaucoup plus long, ce qui m'a permis de diviser chaque degré en cinquièmes. Voici l'indication des diamètres de cet instrument qu'on peut employer dans les laboratoires, à la place de l'eudiomètre à gaz hydrogène :

Longueur totale du tube.............	0^m,53 à 55
Long. de la partie du tube non graduée	0 ,05
Diamètre intérieur..................	0 ,016
Capacité de la partie graduée........	1 décilitre ou 100 centim. cubes.
Longueur de l'obturateur............	0^m,05
Profondeur de l'obturateur...........	0 ,035

L'eudiométrie, par ce procédé, devient très-simple, très-facile, et cela en conservant toute l'exactitude nécessaire dans une semblable opération (1). Cet eudiomètre est d'un emploi très-avanta-

(1) On trouve dans quelques Traités de chimie, que l'hydrate de protoxyde de fer exerce une action décomposante sur l'eau, ce qui donnerait lieu à la production d'un peu d'hydrogène; mais cette assertion est une erreur. Quand on précipite l'hydrate ferreux dans de l'eau qui a subi le contact de l'air, il se colore promptement, à la vérité, mais c'est en absorbant l'oxygène de l'air dissous dans l'eau, et non en en prenant à ce composé lui-même. En effet, si l'on a soin de faire bouillir l'eau pendant un quart d'heure avant d'y précipiter l'hydrate ferreux, ce précipité reste très-longtemps *blanc* et ne se colore que par l'absorption de l'oxygène atmosphérique. Si l'eau était décomposée, la coloration serait très-prompte, sinon immédiate.

geux pour le chimiste qui, en voyageant, veut analyser l'air normal ou anormal dans différentes localités. Il sert aussi dans l'analyse des eaux potables et des eaux minérales, pour doser les gaz obtenus par l'ébullition. Il est d'un usage très-commode pour les ingénieurs qui veulent reconnaître la nature de l'air des mines, des puits, des égouts, etc. J'en dirai autant pour les industriels qui ont besoin de connaître quelle quantité d'oxygène l'air abandonne en passant dans un foyer, afin de s'assurer si le courant de ce gaz agit convenablement sur le charbon en combustion.

SUR UNE NOUVELLE SUBSTANCE VÉGÉTALE (*l'Apiine*);

PAR M. HENRI BRACONNOT,

Correspondant de l'Institut.

C'est en voulant essayer si, pour les besoins de la cuisine, il serait possible de conserver l'huile volatile ou l'eau distillée de persil, pour les substituer à la plante fraîche dans une saison où il est souvent difficile de se procurer cette dernière, que j'ai été conduit à reconnaître la nouvelle substance dont il s'agit.

Je l'ai désignée sous le nom d'*apiine*, dérivé du mot api ou apium, ache. On l'obtient abondamment, et avec la plus grande facilité, en faisant bouillir de l'eau avec une suffisante quantité de persil. La liqueur bouillante, passée à travers un linge, se prend aussitôt après le refroidissement en une masse de gelée transparente, qui a tout à fait l'aspect de l'acide pectique, et ne demande plus qu'à être bien lavée à l'eau froide. Dans cet état, l'apiine est neutre, insipide et inodore.

Exposée à l'air, elle se dessèche sans éprouver d'altération; exprimée, desséchée et réduite en poudre, elle est d'un blanc jaunâtre. Grillée, elle se fond, se boursoufle et noircit, mais ne devient pas plus soluble dans l'eau froide. Si, après cette action du feu, on la traite par l'eau bouillante, la portion qui n'est pas charbonnée s'y dissout et se prend de nouveau en gelée : à une température plus élevée, elle brûle avec beaucoup de flamme; à la distillation, elle fournit un produit acide.

L'eau froide n'a presque point d'action sur l'apiine en gelée; il n'en est pas de même de ce liquide bouillant qui la dissout avec facilité : il en résulte une liqueur limpide jaunâtre, qui se prend en une masse de gelée transparente aussitôt qu'elle se refroidit, ou par l'affusion de l'eau froide. Quoique l'apiine en gelée soit à peine soluble dans l'eau froide, cependant elle communique à ce liquide une très-légère couleur jaunâtre.

Cette faible dissolution, abandonnée à elle-même, finit par se troubler.

Les réactifs n'y produisent rien de bien remarquable, si ce n'est le sulfate de fer protoxydé, qui est extrêmement sensible pour déceler les moindres traces d'apiine.

Que l'on fasse dissoudre de cette substance dans l'eau bouillante, et qu'on y ajoute un peu de sulfate ferreux, le mélange prendra aussitôt une couleur rouge de sang très-intense. 1 centigramme d'apiine dissoute dans l'eau bouillante et étendue de 20 litres de ce liquide, dans lequel on a ajouté 1 centigramme de sulfate ferreux, a donné un mélange qui avait encore une couleur rougeâtre.

L'alcool bouillant dissout l'apiine, et la liqueur se prend en gelée transparente par le refroidissement. L'apiine, surtout en gelée, est soluble dans les alcalis les plus faibles : il en résulte des dissolutions jaunâtres qui sont coagulées en gelées incolores par les acides. Mise en contact avec de l'eau de chaux, on obtient une dissolution, laquelle, évaporée jusqu'à sec et le résidu repris par l'eau, donne encore une liqueur jaunâtre que les acides coagulent en gelée. Avec la magnésie, on obtient un semblable résultat.

L'ammoniaque étendue de beaucoup d'eau dissout avec promptitude cette matière qui reste sans avoir contracté d'union avec l'alcali, lorsque celui-ci a été entièrement dissipé par la chaleur. Elle est soluble aussi dans le bicarbonate de potasse.

La potasse caustique que l'on fait bouillir pendant longtemps avec l'apiine ne paraît pas lui faire éprouver d'altération, puisque, après cette action, un acide la précipite en gelée, comme auparavant. Les acides se comportent différemment avec la même matière, et lui font éprouver une modification qui ne lui permet plus de se prendre en gelée. En effet, si dans une dissolution d'apiine dans l'eau bouillante, on ajoute un peu d'acide sulfurique, le mélange conserve sa limpidité; mais au bout de quelques minutes d'ébullition, il se trouble fortement et se convertit en une bouillie jaunâtre. Cette bouillie étant lavée sur un filtre avec de l'eau froide, il en résulte un liquide acide incolore, lequel, saturé avec de la craie, fournit une petite quantité de sucre produit pendant la réaction. Quant à la matière restée sur le filtre, elle est d'un blanc légèrement jaunâtre après sa dessiccation, et représente la presque totalité de l'apiine employée.

Comme celle-ci, elle est neutre au papier réactif, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, et possède les autres propriétés de l'apiine gélatiniforme, si ce n'est que, séparée de ses dissolvants, elle ne se présente plus comme auparavant sous la forme de gelée transparente, mais sous celle d'un sédiment divisé, blanc, opaque. Au reste, redissoute dans l'eau bouillante, elle produit avec un peu de sulfate ferreux un précipité floconneux d'un rouge de sang.

L'apiine floconneuse, ainsi obtenue par l'acide sulfurique, peut-elle être regardée comme une modification isomérique de l'apiine en gelée? ou plutôt celle-ci ne serait-elle pas le résultat d'une combinaison de deux substances, dont l'une, qui nous est inconnue, aurait été transformée en sucre par l'acide sulfurique, tandis que l'autre serait l'apiine dans son état de pureté? Cette dernière opinion me paraît la plus vraisemblable. La même matière gélatiniforme perd aussi la faculté de se prendre en gelée en la faisant bouillir avec de l'acide oxalique; il en est de même lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique concentré ou par l'acide chlorhydrique; il en résulte des dissolutions d'un jaune clair, qui sont précipitées par l'eau en sédiment divisé.

Quoique l'apiine ne paraisse contenir que peu ou point d'azote, néanmoins elle fournit, lorsqu'on la traite par l'acide nitrique, une grande quantité de cristaux lamelleux, brillants, d'acide picique, et seulement des traces d'acide oxalique.

L'apiine en gelée liquéfiée par la chaleur, dans laquelle on verse de l'infusion de noix de galle, n'y produit pas de changement sensible; seulement, par le refroidissement, le mélange se fige en une masse blanche, opaque, qui se liquéfie de nouveau à la chaleur.

Le chlore, que l'on fait passer dans la même matière gélatiniforme, la convertit en une matière jaunâtre, insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, ainsi que dans les alcalis faibles, et qui contient du chlore en combinaison. Il se produit en outre une petite quantité de jaune amer (acide carbazotique).

Il paraît que l'apiine peut être comprise parmi les substances composées de charbon, d'eau et d'hydrogène, et tenir le milieu entre les gommes et les résines. Au surplus, son analyse est encore à faire.

On peut supposer que l'apiine existe en plus ou moins grande quantité dans les plantes de la nombreuse famille des ombellifères. Je dois pourtant convenir que j'en ai retrouvé bien peu dans les tiges et les feuilles du céleri, et point du tout dans le cerfeuil.

ANALYSE DES CENDRES VITRIOLIQUES DE FORGES-LES-EAUX (SEINE-INFÉRIEURE);

PAR MM. J. GIRARDIN ET BIDARD.

Dans les environs de Forges-les-Eaux, il existe à la surface ou près de la surface du sol, des couches plus ou moins épaisses de lignite noir alumineux et pyriteux, qu'on exploite déjà depuis longtemps pour la fabrication de la couperose. Cette couperose,

connue dans le commerce sous le nom de *couperose de Forges*, est une des plus pures et des meilleures que l'on connaisse.

Les terres pyriteuses, après avoir été lessivées, sont ordinairement mélangées avec un quart de leur poids de cendres de tourbe, et employées dans la plus grande partie du pays de Brax comme un engrais stimulant très-puissant, pour les prairies, les herbages humides, et les terres arables proprement dites.

M. Dupré, propriétaire de l'exploitation des terres pyriteuses, vend les terres lessivées sous le nom impropre de *cendres vitrioliques*, à raison de 1 franc l'hectolitre. Elles sont tout à fait analogues aux *cendres* ou *terres noires de Picardie*, qui ont la même origine et le même emploi.

Nous en avons fait l'analyse sur un échantillon qui nous a été envoyé par M. Dupré. Voici les résultats de notre examen :

100 parties de cendres lessivées contiennent 24 d'eau ;

100 parties de cet engrais desséché à 100 degrés contiennent :

Matières solubles dans l'eau	4,53	mat. organ. ou humus soluble	2,74
		sulfate ferreux... / sulfate ferrique...	1,79
Matièr. insolubles dans l'eau	95,47	sable fin....................	38,92
		humus insoluble............	49,83
		sulfure de fer.... / oxyde ferrique....	6,72
	100,00		100,00

Nous avons déterminé avec soin la quantité d'azote, au moyen de l'appareil de Liebig. Nous avons obtenu 2,72 pour 100 d'azote en poids.

Le titre de cet engrais est donc exprimé par le chiffre 680,0, et son équivalent par celui de 14,70. D'où il résulte que 14^{kil},70 de *cendres vitrioliques de Forges* agissent autant, sous le rapport de l'azote, que 100 kilogrammes de fumier normal.

Les cendres de Picardie ne renferment, d'après MM. Boussingault et Payen, que 0,65 pour 100 d'azote, et leur équivalent est représenté par 61,50 (*). Les cendres vitrioliques de Forges sont donc bien supérieures sous ce rapport.

L'existence du sulfate de fer dans ces terres, sulfate qui se reproduit continuellement par l'action de l'air sur le sulfure de fer qui s'y trouve en particules très-fines, explique les propriétés fort actives qu'elles possèdent, comme stimulant, sur les prairies naturelles et artificielles.

Leur puissante efficacité peut être rapportée à plusieurs causes :

1°. A leur couleur sombre, qui a une grande influence sur l'échauffement de la terre par les rayons solaires;

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, année 1841, t. III, p. 105.

2°. Au sulfure de fer qui, par la combustion lente, augmente l'échauffement de la terre et l'excitation électrique;

3°. A la forte proportion d'humus soluble et insoluble;

4°. Au sulfate de fer, qui, outre sa propriété de faire périr les mauvaises herbes, les mousses, les lichens, etc., réagit sur le carbonate de chaux du sol, et forme du sulfate de chaux qui agit si puissamment sur les légumineuses.

D'après leur composition, il est évident que c'est surtout sur les sols calcaires, et sur les sols fréquemment chaulés ou marnés, que les cendres vitrioliques doivent produire les meilleurs effets. C'est aussi ce que l'expérience démontre.

SUR LE POIDS ATOMIQUE DE L'AZOTE;

Par M. Th. ANDERSON. — Lettre à M. *Dumas*.

Les recherches que vous avez faites récemment sur le poids atomique du carbone m'enhardissent à vous communiquer quelques expériences que j'ai faites il y a environ un an sur le poids atomique de l'azote; elles ont été faites par une analyse exacte du nitrate de plomb en le décomposant à une température aussi basse que le permettait une décomposition *complète*. Quatre expériences donnèrent les résultats suivants :

	Oxyde de plomb.	Poids atomique.
5,19485 grammes donnèrent..	3,5017	174,242
9,72440	6,5546	174,379
9,21810	6,2134	174,356
9,65300	6,5057	174,638

La moyenne de ces quatre expériences est 174^{gr},4074, ce qui, comme vous voyez, diffère beaucoup du poids atomique donné par M. Berzelius, qui est 177^{gr},04. La densité de l'azote telle que la donnent les expériences que je viens de vous exposer (174^{gr},407), est à peu près quatorze fois celle de l'hydrogène. Je sens bien que les expériences avec le nitrate de plomb sont sujettes à quelques objections, mais je compte éclaircir ce point en faisant des expériences semblables avec le nitrate d'argent; en outre, il me paraît utile d'en faire quelques autres aussi indépendantes que possible de tout oxyde métallique. J'essayai donc d'obtenir de l'hyponitrite d'ammoniaque $\dddot{N}+NH^3$; en le chauffant, nous obtînmes 2N+3HO, et par une comparaison des poids du sel et de celui de l'eau formée, nous en déduisîmes le poids atomique. Mais il m'a été impossible d'obtenir du sel pur; je compte pourtant essayer sur le nitrate d'ammoniaque. Je désirerais beaucoup connaître votre opinion sur ce sujet, et je suspendrai mes expériences jusqu'à ce que je sache ce que vous pouvez en penser.

MUNICIPALITÉ DE MILAN. — *Programme d'un concours pour des expériences du domaine des Sciences physiques ou naturelles.*

Joyeuse d'accueillir dans ses murs la sixième réunion des Savants italiens, et animée du désir de leur donner un témoignage éclatant de sa haute considération, qui puisse en même temps s'accorder avec le but constant de leurs efforts, la ville de Milan vient de prendre la détermination suivante :

Une somme de 10,000 livres autrichiennes (8,700 fr. environ) sera affectée à une ou plusieurs grandes expériences du domaine des sciences physiques ou naturelles, que l'on devra exécuter pendant la durée du Congrès.

En conséquence de quoi, tous les Savants italiens ou étrangers sont invités à faire parvenir à la Congrégation municipale de la ville royale de Milan, au plus tard le 31 janvier 1844, l'indication de l'expérience qu'ils proposeraient et dont l'exécution entière leur serait toujours confiée, attendu que l'administration entend ne s'immiscer que dans ce qui concerne le remboursement des frais.

A l'échéance du terme ci-dessus indiqué, les divers projets seront soumis à l'examen d'une Commission scientifique pour ce nommée, qui déterminera s'il y aura lieu d'exécuter une ou plusieurs des expériences projetées. Aussitôt que la Commission aura pris sa décision, elle se mettra immédiatement en rapport avec l'auteur ou les auteurs des projets adoptés, afin de procéder d'un commun accord aux dispositions nécessaires.

L'expérience en question devra être de nature à dévoiler un fait nouveau, ou bien à démontrer quelque progrès scientifique très-récent. En outre, elle devra pouvoir se faire dans un laps de temps assez court pour que les membres du Congrès puissent y assister.

La ville ne se charge que des dépenses relatives à l'expérience, celles du voyage restant à la charge de la personne qui aura fait la proposition.

Le cas échéant d'un surcroît de dépense imprévu, ce ne sera que par une nouvelle délibération que l'Administration municipale pourra ou non l'accorder.

Les indications détaillées des expériences qui seront présentées devront être adressées à la Congrégation municipale de la ville royale de Milan, en langue italienne, latine ou française.

Pour que le présent programme puisse avoir la plus grande publicité possible, il sera adressé aux principales Académies d'Europe, et sera inséré dans les journaux scientifiques et politiques les plus renommés.

Milan, 18 septembre 1843.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	759,70	+17,0		759,83	+18,1		760,29	+19,0		761,25	+14,7		+19,4	+15,2	Couvert.............	O. N. O.
2	761,51	+16,4		761,38	+17,2		760,71	+17,7		762,08	+15,6		+19,0	+11,2	Couvert.............	O.
3	762,49	+16,4		762,58	+18,2		761,89	+18,4		762,16	+16,1		+20,0	+12,1	Couvert.............	O.
4	762,86	+16,3		762,59	+16,9		761,99	+16,9		761,73	+15,2		+17,9	+12,4	Couvert.............	O. N. O.
5	760,42	+16,1		758,95	+19,0		757,95	+19,4		756,93	+15,1		+20,8	+15,1	Couvert.............	S. S. E.
6	755,09	+16,8		754,58	+21,1		753,31	+22,5		753,35	+17,5		+24,5	+12,1	Beau.............	S. S. O.
7	751,89	+16,7		752,25	+18,2		751,29	+19,9		751,66	+17,0		+21,8	+16,5	Couvert.............	S. O.
8	748,70	+18,0		749,75	+20,0		751,18	+18,5		754,48	+13,4		+20,9	+17,0	Très-nuageux.........	O. fort.
9	746,59	+17,2		746,37	+18,9		746,84	+16,4		750,33	+10,8		+20,0	+12,0	Couvert.............	O. S. O. fort.
10	755,81	+ 9,4		756,82	+13,2		755,90	+13,8		752,68	+11,4		+15,0	+ 8,0	Nuageux.............	N. O.
11	745,97	+16,2		745,16	+18,4		743,89	+19,5		742,55	+16,9		+20,1	+10,0	Couvert.............	O.
12	741,17	+11,8		743,13	+12,8		744,82	+12,8		747,84	+ 9,2		+14,0	+11,2	Couvert.............	O. fort.
13	751,50	+ 9,6		751,58	+12,2		751,72	+11,9		752,44	+ 7,4		+13,0	+ 6,4	Très-nuageux.........	N. O.
14	750,72	+ 8,6		751,76	+10,5		752,35	+11,0		753,07	+ 5,0		+12,0	+ 6,5	Très-nuageux.........	N. O.
15	748,21	+ 8,9		748,36	+10,3		747,67	+11,2		747,94	+ 8,3		+13,7	+ 4,8	Beau.............	O. N. O.
16	747,38	+ 5,1		747,84	+ 8,2		748,23	+ 9,5		750,48	+ 5,8		+10,0	+ 5,1	Beau.............	N. N. E.
17	747,20	+ 5,2		746,29	+ 5,9		744,91	+ 8,4		743,81	+ 4,9		+ 8,9	+ 1,5	Pluie continuelle......	S.
18	752,17	+ 7,0		755,55	+ 8,6		757,65	+ 8,7		761,22	+ 3,5		+ 9,9	+ 4,5	Nuageux.............	O. N. O. fort.
19	765,21	+ 5,0		765,22	+ 8,0		764,75	+ 9,6		765,93	+ 6,8		+10,0	+ 0,9	Quelques nuages......	N. O.
20	767,23	+ 2,1		767,00	+ 5,1		765,79	+ 7,6		765,39	+ 2,5		+ 8,5	+ 1,0	Brouillard............	N. O.
21	760,43	+ 1,8		759,46	+ 7,0		758,66	+ 8,5		759,32	+ 6,6		+ 9,0	+ 1,8	Couvert.............	S. E.
22	764,10	+ 4,7		763,57	+ 6,6		762,87	+ 9,0		762,15	+ 3,6		+ 9,4	+ 2,0	Couvert.............	S.
23	762,63	+10,8		762,59	+12,8		762,22	+14,9		762,54	+ 9,9		+15,4	+ 4,3	Pluie.............	O.
24	759,90	+11,4		758,54	+12,4		756,63	+11,5		753,80	+ 6,8		+13,8	+ 7,2	Quelques éclaircies...	O. S. O.
25	747,87	+11,2		746,29	+14,2		744,01	+12,8		742,36	+ 9,0		+15,2	+ 6,0	Nuageux.............	O.
26	744,03	+ 7,0		745,55	+ 8,3		746,88	+ 8,4		750,00	+ 5,1		+10,0	+ 6,0	Couvert.............	S. O.
27	753,08	+ 5,0		753,02	+ 9,4		752,02	+ 9,7		749,09	+ 6,4		+11,2	+ 2,3	Nuageux.............	O. N. O.
28	743,00	+11,2		743,47	+11,9		744,53	+11,6		747,37	+ 5,2		+13,0	+ 6,0	Nuageux.............	O.
29	749,73	+ 4,8		748,87	+ 9,7		748,34	+11,3		748,00	+ 8,6		+12,0	+ 1,0	Nuageux.............	S.
30	743,32	+12,0		743,86	+15,9		742,46	+18,4		741,92	+16,9		+19,7	+ 7,9	Quelques éclaircies...	S. S. O.
31	743,50	+16,7		742,72	+18,5		739,91	+17,8		745,89	+12,8		+19,9	+14,2	Très-nuageux.........	S.
1	756,51	+16,0		756,51	+18,1		756,14	+18,3		756,67	+14,7		+19,9	+13,2	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	751,6	+ 7,9		752,19	+10,0		752,18	+11,0		753,09	+ 7,0		+12,0	+ 5,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,100
3	752,14	+ 8,8		751,63	+11,5		750,78	+12,2		751,13	+ 8,3		+13,5	+ 5,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,511
	753,40	+10,9		753,39	+13,1		752,96	+13,8		753,55	+ 9,9		+15,1	+ 7,7	... Moyenne du mois....... + 11,4	

DES EFFETS PRODUITS SUR LES CORPS PAR LES RAYONS SOLAIRES;

PAR M. EDMOND BECQUEREL,
Aide au Muséum d'Histoire naturelle.

(Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 23 octobre 1843.)

§ Ier. — *Préliminaires.*

J'ai l'intention, dans ce Mémoire, de traiter différentes questions relatives à l'action chimique et phosphorogénique des rayons solaires; mais, avant d'exposer le but de mes recherches, je dois rappeler quelques considérations générales qui sont indispensables pour quiconque se livre à l'étude de ces phénomènes. Dans cette partie de la physique, comme dans toute autre, les hypothèses ne doivent reposer que sur des faits bien constatés, et c'est faute d'avoir suivi cette direction, que quelques physiciens, comme je le prouverai plus loin, ont avancé des opinions hasardées qui tombent d'elles-mêmes aussitôt qu'on examine et qu'on étudie avec soin les réactions opérées sous l'influence de la lumière.

Quels sont les différents moyens d'investigation à l'aide desquels on peut étudier l'action chimique des rayons solaires? Telle est la première question que l'on doit poser avant toute étude ultérieure. La réponse est facile. Ces moyens d'investigation sont de deux sortes : 1° changement de couleur ou de teinte de la substance; 2° effet électrique produit lorsque le dégagement de l'électricité peut être reconnu. Le premier moyen, celui qui est principalement employé, est lié assez généralement au changement chimique du corps soumis à l'action des rayons solaires; je dis presque généralement, parce que, dans quelques cas particuliers, comme dans la coloration du phosphore à la lumière,

le changement de couleur indique un changement moléculaire du phosphore sans décomposition chimique.

Le second moyen, le dégagement d'électricité, qui est aussi lié intimement au changement chimique des corps, puisque c'est ce changement qui lui donne naissance, a été trouvé par nous. Il ne peut pas convenir pour toutes les substances, mais il a l'avantage sur l'autre procédé de donner un moyen de comparer l'intensité des différents rayons actifs. Je ne m'étendrai pas sur ce dégagement d'électricité, sujet qui a déjà été traité dans différents Mémoires que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie; mais, plus loin, je reviendrai sur l'application de ces effets électriques, en montrant l'usage que l'on peut en faire.

En outre des moyens d'observation que l'on vient d'indiquer, il y a bien aussi, dans certains cas, des condensations de vapeurs; mais, jusqu'à présent, on ne sait rien de bien positif touchant l'action des rayons solaires sur ces corps, tels que le camphre, l'eau, etc., qui se déposent sur les parties éclairées des corps, sans éprouver de changements chimiques.

Ainsi les deux procédés d'expérimentation à employer sont : les changements de couleur ou de forme des corps, que l'on sait indiquer un changement chimique, comme l'analyse le démontre, et le dégagement d'électricité produit.

Quant au changement de couleur, il est certaines précautions à prendre pour l'observer; car, quelquefois, on pourrait bien être induit en erreur. C'est ce qui est arrivé à M. Draper lorsqu'il a examiné l'action du spectre sur une plaque métallique de plaqué, recouverte d'iodure d'argent, à la manière de M. Daguerre, puis exposée à la vapeur de mercure : il a cru voir des rayons agissant de différentes manières dans le spectre. Comme ici l'intensité d'action n'est pas la même dans l'étendue du spectre où se trouvent les rayons chimiques, il s'ensuit qu'il se dépose des couches de

mercure d'épaisseur inégale sur la lame ; or, comme on a des couches de substances d'une épaisseur variable sur une surface réfléchissante, il s'ensuit qu'en regardant la lame, on doit voir des teintes différentes provenant des couleurs des lames minces, et analogues aux anneaux colorés de Newton. C'est ce que M. Herschel a très-bien démontré (*Philos. Magaz.*, févr. 1843). Si M. Draper avait examiné le changement chimique de l'iodure d'argent déposé sur le papier et d'autres surfaces non réfléchissantes, il aurait vu qu'il n'était pas en droit d'admettre l'existence de rayons qui n'existent pas. Il faut donc, lorsqu'on examine le changement d'état d'une substance sous l'influence de la lumière, prendre cette substance dans diverses conditions et préparée de différentes manières.

Dans ce Mémoire, je ne parlerai pas de la formation de ces images produites au contact de certains corps, ou à distance, parce que ces phénomènes sont étrangers à l'action chimique de la lumière, et ont été confondus mal à propos dans cette étude : j'y reviendrai plus tard. Les procédés d'investigation étant établis, voyons quels sont les différents corps, ou du moins les principales substances qui changent d'état sous l'influence de la lumière. On peut les classer en trois séries, dans chacune desquelles les corps qui y sont placés éprouvent des modifications analogues.

Première série, renfermant les corps qui éprouvent des modifications physiques sans changement de nature et de composition.

Deuxième série. Corps dont les éléments se combinent sous l'influence des rayons solaires.

Troisième série. Corps ou combinaisons qui sont détruits en partie ou en totalité par l'influence de la lumière.

PREMIÈRE SÉRIE.	DEUXIÈME SÉRIE.	TROISIÈME SÉRIE.
Phosphore (coloration).	Chlore et hydrogène (combinaison).	Sels d'argent. { Chlorure. Bromure. Iodure. Nitrate. etc. } Format. d'un protosel.
Sulfate de nickel. Séléniate de zinc. } Changement de système cristallin. etc...	Chlore et substances hydrogénées de nature organique.	
	Brome et hydrogène.	Sels d'or. { Chlorure. Oxyde.
	Brome et substances hydrogénées (l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas à la lumière).	Sels de platine. } Chlorure.
		Sels de mercure. { Protochlorure. Protoxyde.
	Iode et substances hydrogénées.	Quelques sels de plomb, cyanure de fer.
	Résine de gaïac et oxygène.	Acide chromiq. { Form. d'oxyde de chrome.
	Argent métallique et iodure alcalin.	Oxydes de chlore. { Protoxyde. Acide chloreux
	Alcool et quelques chlorures métalliques.	Hydrog. perphosphoré. Acide nitrique.
		Couleurs végétales { Destruction de la coloration.

Les substances que nous avons indiquées dans le tableau précédent ne sont que les principaux corps sur lesquels on ait étudié avec soin jusqu'ici l'action des rayons solaires.

L'étude des phénomènes chimiques produits sous l'influence de la lumière est plus difficile que celle des rayons calorifiques, et cela se conçoit très-bien; pour la chaleur rayonnante, on a bien un corps, le noir de fumée, qui jouit du pouvoir absorbant maximum pour toute espèce de chaleur rayonnante; de sorte que la pile thermo-électrique peut servir à étudier l'action de toutes sortes de

rayons calorifiques; tandis que, pour l'étude des rayons chimiques, ce sont les corps changeant d'état chimique qui nous servent dans chaque cas d'instrument investigateur, et l'on a reconnu, comme je le dirai plus loin, qu'à chaque substance correspond un spectre actif différent, et par conséquent des rayons actifs de réfrangibilité différente.

Il faut donc étudier l'action chimique de la lumière sur les différentes substances impressionnables, avant de vouloir en tirer aucune induction touchant ces curieux phénomènes, pour ne pas ériger en principes généraux des faits observés dans des circonstances particulières.

Je n'ai pas voulu non plus, dans ce Mémoire, séparer les effets chimiques produits par les rayons solaires des effets de phosphorescence qui se manifestent aussi sous l'influence de ces rayons; car nous verrons que ces rayonnements, que l'on a nommés *chimiques et phosphorogéniques,* se comportent toujours de la même manière, et tellement qu'il est probable, comme je le dirai plus en détail à la fin de ce Mémoire, que les phénomènes lumineux, chimiques et phosphorogéniques sont produits par l'influence d'un seul et même rayonnement dont l'action est modifiée suivant la nature de la substance qu'il impressionne.

Mais, sans porter préjudice à cette conclusion, nous nommerons, dans le courant de ce Mémoire, *rayons chimiques* les rayons qui influencent chimiquement une substance déterminée, et *rayons phosphorogéniques* les rayons qui rendent phosphorescente une matière phosphorescente donnée; nous emploierons cette dénomination dont on fait usage habituellement pour distinguer les diverses classes de phénomènes, mais nous pensons qu'on ne doit pas établir de distinction dans la nature de ces rayonnements.

§ II. — *Spectre chimique.*

Un faisceau de rayons solaires contenant une infinité de rayons de diverse réfrangibilité, on doit donc nécessaire-

ment étudier, sur chaque substance, l'action de ces différents rayons, c'est-à-dire du spectre solaire. Je ne reviens sur ce sujet que parce que quelques physiciens, et particulièrement M. Möser, ayant négligé l'étude du spectre sur des substances qui changent chimiquement d'état à la lumière, et s'étant borné à examiner l'action des verres colorés, a voulu généraliser les résultats obtenus à l'aide de ces écrans, de sorte qu'il est arrivé à des conclusions inexactes, comme je le démontrerai dans le cours de ce Mémoire.

Avant d'entrer en matière, je crois nécessaire d'indiquer comment on doit faire usage du spectre afin d'agir sur des rayons de réfrangibilité bien définie : il faut réfléchir le faisceau de rayons solaires sur un miroir métallique d'héliostat ou de porte-lumière, et introduire le faisceau dans une chambre obscure à l'aide d'une ouverture verticale très-étroite, dont on peut varier le diamètre depuis $0^{mm},1$ jusqu'à 2 millimètres. A la distance de 2 mètres environ de l'ouverture, sur le trajet du rayon, on place un prisme de *flint-glass* bien pur, d'un angle de 60 degrés, et dans la position du minimum de déviation, condition nécessaire pour avoir un spectre de rayons de réfrangibilité bien définie ; immédiatement derrière le prisme on place, perpendiculairement aux rayons réfractés, une lentille achromatique de 1 mètre de foyer, et l'on reçoit sur un carton blanc le spectre, à 2 mètres à peu près de la lentille. On a alors un spectre solaire bien étalé, et dans lequel on voit toutes les raies obscures découvertes par Wollaston et Fraünhoffer : ces raies indiquent la séparation des rayons. Il est nécessaire aussi d'agir sur un spectre d'une certaine étendue, de 1 à 2 décimètres de longueur, surtout pour les substances très-impressionnables ; car sans cela, si les rayons agissent immédiatement avec une trop forte intensité, il en résulte que l'on ne peut apercevoir certains phénomènes particuliers qui sont très-remarquables, et dont nous allons parler.

On peut faire varier la distance de la lentille et du prisme, et augmenter la grandeur du spectre. Dans chaque cas, j'indiquerai les grandeurs du spectre employé.

Il est de la plus grande utilité d'avoir ainsi les raies par projection, car, sans cela, on ne pourrait pas bien limiter les espaces où s'opèrent les réactions chimiques. Dans les Mémoires qu'on a publiés à ce sujet, les physiciens emploient les mots de rayons violets, bleus, etc.; mais ils ne disent pas à quelle réfrangibilité les phénomènes se passent, car le bleu et le violet occupent une assez grande étendue dans le spectre.

Je supposerai, dans ce paragraphe, que l'on ait toujours employé un prisme de flint-glass; plus loin, je montrerai les résultats que l'on obtient en employant différents prismes solides et liquides.

Les substances dont je parlerai d'abord sont les sels d'argent, parce que ce sont celles qui donnent les matières les plus sensibles, et sur lesquelles on a fait le plus de recherches; je passerai rapidement sur ces faits, car ils sont déjà connus.

Si l'on étend du chlorure d'argent sur du papier blanc, ou sur une surface quelconque, et qu'on l'expose dans le spectre, obtenu comme je l'ai dit plus haut, on voit, au bout d'un temps plus ou moins long, une réaction commencer vers l'extrême violet, *Pl. III, fig.* 1, entre les raies H et G de Fraünhoffer, et s'étendre d'un côté dans le spectre presque jusqu'en F dans le bleu, et de l'autre bien au delà du violet visible; mais si le chlorure d'argent, après avoir été préparé dans une chambre parfaitement obscure, est exposé pendant un temps très-court à la lumière diffuse ou solaire, mais de manière à ce qu'il ne soit pas noirci, mais qu'un très-faible commencement d'action ait eu lieu, si on le place après dans le spectre, on voit non-seulement une coloration vers le violet extrême, mais encore une action se manifester en même temps dans la partie la moins

réfrangible du spectre jusqu'au rouge extrême, de sorte que l'espace noirci se trouve dans toute l'étendue du spectre lumineux, et bien au delà du violet. D'après le mode d'action de la lumière, j'avais nommé les premiers rayons situés vers le violet *rayons excitateurs*, et les autres *rayons continuateurs*, parce qu'ils continuent une action chimique commencée sous l'influence des premiers. C'était la manière la plus simple d'exprimer les faits ; mais on peut dire aussi, sans établir de distinction entre les rayons, que la substance, une fois qu'elle a reçu un commencement d'impression, est, pour ainsi dire, une autre substance impressionnable, qu'elle est aussi sensible à l'action d'autres rayons que précédemment, et que ces rayons sont moins réfrangibles. Si l'on exposait le chlorure préparé dans une chambre parfaitement obscure au spectre solaire, sans l'impressionner avant l'expérience, on ne verrait d'abord qu'une action dans les rayons les plus réfrangibles; mais, au bout d'un temps assez long, on finirait par voir une action dans les rayons les moins réfrangibles. Cela tient uniquement à ce que le spectre, même le mieux épuré que l'on puisse avoir, est toujours accompagné d'un peu de lumière diffuse qui impressionne tout le chlorure pendant son exposition dans le spectre. Ainsi, lorsque le chlorure a été primitivement un peu impressionné, l'étendue de la partie colorée se trouve depuis le rouge extrême, *fig.* 3, jusque bien au delà du violet; mais il y a deux maxima d'intensité d'action, l'un entre G et H, l'autre entre D et E, vers le jaune, et correspondant aux rayons continuateurs.

Voilà ce qui a lieu avec le chlorure blanc $AgCl^2$, qui se colore à la lumière en devenant $AgCl$, et perdant par conséquent 1 atome de chlore. Si l'on emploie du bromure d'argent préparé par double précipitation ou bien par double décomposition sur du papier en étendant un bromure soluble, puis du nitrate d'argent, on obtient les mêmes effets, si ce n'est que l'action s'étend plus ou moins loin au

delà du violet, et que les maxima ne sont peut-être pas aux mêmes places; mais s'il y a une différence, elle est très-faible.

L'iodure d'argent, et en général presque tous les sels d'argent, éprouvent la même action de la part des rayons solaires; les plaques d'argent iodurées à la manière de M. Daguerre, et même rendues plus sensibles à l'aide du chlore et du brome, éprouvent les mêmes réactions, si ce n'est que les rayons excitateurs s'étendent un peu plus ou un peu moins loin; et même on a remarqué que les maxima changent un peu de place, de sorte qu'en employant telle ou telle préparation d'argent, la position du maximum des rayons excitateurs n'est pas la même; mais ils sont généralement situés entre H et G, et entre D et E.

En même temps que l'on fait ces observations, si l'on a les raies bien dessinées et bien nettes par projection, on remarque que l'impression produite sur la substance semble être discontinue, et que des raies se dessinent aussi : elles restent noires si l'image est positive, et sont marquées en blanc si l'image produite est négative (1).

Si l'on examine avec attention ces raies, on reconnaît (2), pour les mêmes réfrangibilités, les mêmes raies que celles de Fraünhoffer, de sorte que le spectre chimique n'est pas continu, mais bien discontinu, comme le spectre lumineux. Puisque le spectre chimique s'étend bien au delà du violet, on voit des raies où il n'y a plus de rayons lumineux.

J'ai dessiné les principales raies qui peuvent servir au delà de H à déterminer la position du spectre. La *fig.* 1 donne quelques-unes de ces raies, en même temps que plu-

(1) On nomme *image positive* une impression produite en blanc sur un fond obscur, et *image négative* une impression présentant une coloration obscure par rapport au fond qui reste plus clair.

(2) *Bibliothèque universelle de Genève*, août 1842.

sieurs raies de Fraünhoffer, pour déterminer la position des parties actives. J'ai même commencé de nouvelles recherches, qui ne sont pas finies actuellement, et dans lesquelles j'agrandis considérablement, à l'aide de la lentille, diverses parties du spectre; de sorte que j'ai, par projection, des raies très-écartées. En recevant les portions de ces spectres sur des plaques très-sensibles qu'on laisse exposées au spectre, quelquefois pendant une heure, on voit, en regardant les plaques à l'aide du microscope, des raies en très-grand nombre et très-distinctes. J'ai cru même, vers G, en avoir vu de très-fines que Fraünhoffer n'a pas remarquées dans la lumière, ou du moins qui ne sont pas sur la figure du spectre qu'il a dessinée.

J'ai dû rapporter succinctement ce que l'on observe lors de l'action du spectre sur les sels d'argent, et surtout sur les plaques iodurées dont plusieurs physiciens ont fait usage, parce qu'ils n'ont pas fait attention à ces deux sortes de rayons actifs; en étudiant l'action du spectre sur l'iodure d'argent, M. Draper (1), entre autres, a complétement négligé cette partie importante du rayonnement solaire qui agit sur les sels d'argent.

Si, au lieu de placer dans le spectre des papiers ou des surfaces enduites de matières impressionnables formées avec des sels d'argent, on place un papier préparé avec du bichromate de potasse, alors, au bout de quelque temps, on voit, *fig.* 5, une réaction commencer vers F à la limite du vert et du bleu, puis s'étendre d'un côté en E, et de l'autre au delà de H vers M, de sorte que le maximum a lieu vers E.

Dans cette réaction, c'est l'acide chromique qui est en partie réduit, et qui se change en oxyde de chrome.

Si l'on emploie, *fig.* 6, un papier enduit de résine de gaïac, on le voit bleuir au delà de H, le maximum étant vers M; si,

---

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, juin 1843.

au contraire, on place dans le spectre du gaïac bleui à la lumière, alors le gaïac redevient blanc dans le spectre, depuis le rouge A jusqu'en H, *fig.* 7, le maximum étant vers F ; de telle sorte que, comme l'avait observé Wollaston, les rayons solaires agissent de deux manières sur le gaïac, les plus réfrangibles en opérant une oxydation, les moins réfrangibles en décomposant ce nouveau produit et ramenant le gaïac bleui au blanc-jaunâtre.

Fig. 4. Avec un sel d'or, par exemple, une feuille de papier enduite de chlorure d'or, on a, au bout d'un temps assez long, une impression qui s'étend depuis E jusque vers I, c'est-à-dire depuis le vert jusqu'au delà du violet ; mais il faut très-longtemps pour obtenir cette impression, car ce sel est très-peu sensible. Mais on peut, en se servant de la propriété découverte par Seebeck, et que possèdent les sels d'or, voir une impression dans un temps plus court. En effet, Seebeck a remarqué qu'un papier étant enduit de chlorure d'or, si on l'expose à la lumière de manière qu'il reçoive un commencement d'impression, et qu'on le rentre ensuite dans l'obscurité, il se colore de lui-même, et passe par toutes les phases de coloration qu'il aurait prises en restant exposé au soleil ; la réduction du chlorure une fois commencée, se continue donc d'elle seule dans l'obscurité, sans le secours d'aucun rayonnement. Si donc on prépare un papier enduit de chlorure d'or, qu'on l'expose à un spectre intense pendant une heure, et qu'on regarde le papier, on ne verra qu'une très-faible impression et même quelquefois aucune ; mais en enfermant ce papier dans une boîte et le laissant dans l'obscurité pendant plusieurs jours, au bout de ce temps on voit toute l'étendue du spectre, comprise depuis E jusqu'en I, bien marquée sur le papier.

Je pourrais encore citer un grand nombre de substances chimiquement impressionnables à la lumière, et par exemple différentes matières colorantes dont les couleurs

sont en partie ou en totalité détruites par des portions différentes du spectre solaire, mais toujours comprises entre le rouge et le violet, comme M. Herschel l'a reconnu (1); mais on verrait toujours que pour les diverses matières sensibles, l'action des rayons solaires est différente, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas impressionnées entre les mêmes limites du rayonnement, et que la position du maximum ou des maxima d'action n'est pas la même pour chaque substance; on observe de plus sur ces substances que les spectres chimiques ont toujours des raies ou stries correspondantes à celles du spectre lumineux. On voit donc qu'il y a nécessité d'opérer sur un grand nombre de corps avant de rien généraliser de ce que l'on observe avec les sels d'argent. Nous venons de voir comment, à l'aide de la coloration, on pouvait reconnaître quels étaient les rayons actifs sur une substance donnée; voyons maintenant comment on peut faire usage des effets électriques produits dans les réactions chimiques.

§ III. — *Actinomètre électro-chimique.*

Dans plusieurs Mémoires que j'ai présentés à l'Académie, j'ai étudié le dégagement de l'électricité produit lors des réactions chimiques qui ont lieu sous l'influence de la lumière; j'ai fait voir (2) qu'en étendant certains corps, tels que du chlorure ou du bromure d'argent, qui sont impressionnables à la lumière, sur des lames métalliques, on pouvait, à l'aide du galvanomètre, reconnaître la présence de l'électricité dégagée par suite de la décomposition chimique de ces corps. Plus tard, j'ai indiqué (3) la construction et l'usage d'un appareil que j'ai nommé *actinomètre électro-*

(1) M. Herschel a de plus remarqué, comme Grothus l'avait fait avant lui, que les rayons qui sont efficaces pour la destruction d'une matière végétale d'une couleur quelconque sont, dans un grand nombre de cas, de même réfrangibilité que les rayons lumineux, qui par leur couleur sont d'une teinte complémentaire de la couleur végétale détruite.

(2) *Académie des Sciences*, 4 novembre 1839.

(3) *Bibliothèque universelle de Genève*, 1841, tome XXXV.

chimique, et qui est destiné à étudier les rayons chimiques qui agissent sur l'iodure, et même sur le chlorure et le bromure d'argent, par suite des courants électriques développés lors de leur décomposition partielle à la lumière.

Depuis l'époque à laquelle j'ai présenté ce Mémoire, j'ai fait usage de cet appareil, et j'ai été à même de faire des remarques importantes sur son emploi; comme aussi j'avais des moyens de fixer d'une manière précise la portion des parties actives du spectre, j'ai obtenu des résultats plus exacts, et je vais rapporter dans ce paragraphe, en peu de mots, en quoi consiste cet appareil, ainsi que les précautions à prendre pour obtenir de bons effets.

Cet appareil, *Pl. IV, fig.* 16, se compose d'abord d'une table longitudinale de 2 à 3 mètres de longueur, munie d'une règle divisée, le long de laquelle peut se mouvoir avec très-peu de frottement une planchette de bois carrée supportant une cuve à eau.

Cette cuve à eau est cubique et de 1 décimètre de côté. Dans son intérieur, rempli d'eau rendue très-faiblement conductrice à l'aide d'un peu de sulfate de soude ou de quelques gouttes d'acide nitrique ou sulfurique, plongent deux lames d'argent de 25 centimètres carrés chacune, peu épaisses, et terminées par deux tiges également en argent qui viennent s'attacher et communiquer avec deux montants en cuivre. Ces deux montants sont fixés sur la planchette et font communiquer les lames avec les deux extrémités d'un multiplicateur à fil long, excessivement sensible. En avant de cette cuve à eau, et sur la planchette, sont placés deux écrans; l'un d'eux est en cuivre, et percé d'une ouverture verticale rectangulaire de 1 centimètre de largeur et de la hauteur de la cuve, ouverture qui correspond au milieu de celle-ci, de sorte qu'en éclairant l'écran, il n'y a que la portion de la lame d'argent qui est immédiatement derrière l'ouverture qui soit éclairée et qui reçoive les effets du rayonnement. Cette ouverture peut être augmentée ou

diminuée en diamètre, à l'aide d'un système de deux lames métalliques qui se rapprochent ou s'éloignent comme dans les appareils de diffraction.

L'autre écran, complétement opaque, peint en blanc, est placé vis-à-vis du précédent et immédiatement devant lui, lorsqu'on veut intercepter toute action du rayonnement, et connaître la portion du spectre solaire qui frappe le centre de l'ouverture du premier écran.

Il est nécessaire de remplir la cuve d'eau très-peu conductrice de l'électricité, car l'expérience prouve que plus ce liquide est meilleur conducteur, moins le courant que l'on doit observer a d'intensité; ainsi, en prenant de l'eau fortement acidulée, il peut se faire qu'on n'observe aucun effet.

Il faut que l'actinomètre soit placé dans une chambre parfaitement obscure, où la lumière ne puisse pénétrer que par l'ouverture du volet, et le mieux est d'avoir son galvanomètre dans une autre pièce que la chambre obscure. Après avoir bien décapé les lames d'argent, on expose une de leurs surfaces à la vapeur d'iode, jusqu'à ce que la couche d'iodure d'argent soit jaunâtre. Il faut les iodurer sans que les lames voient la moindre clarté, et éclairer l'intérieur de la chambre obscure à l'aide d'une bougie placée très-loin, afin que l'iodure ne soit pas influencée.

Les lames une fois iodurées, on les plonge dans la cuve à eau, noircie extérieurement de trois côtés et remplie d'eau, de manière qu'une d'elles présente sa surface iodurée devant l'écran échancré et que la surface iodurée de l'autre lame soit tournée vers un des côtés noircis de la cuve, en sorte que cette dernière ne reçoit en rien l'action du rayonnement chimique qui peut influencer l'autre lame. Une fois attachées aux supports de cuivre, on les met en relation avec un excellent multiplicateur à fil long.

Dans le premier moment, il se produit un courant électrique assez énergique, provenant de la non-homogénéité

des deux lames; mais si on laisse l'appareil abandonné à lui-même, l'aiguille se fixe quelquefois au zéro ou bien à quelques degrés d'un côté ou de l'autre. Si elle n'est pas au zéro, en approchant de loin un petit barreau aimanté, on influe sur le système astatique et on peut le ramener vers zéro. Il est vrai que la table des intensités, construite pour le galvanomètre, ne peut plus servir; mais dans chaque circonstance il est un moyen facile de graduer en peu de temps son galvanomètre (1).

Si l'on avait enduit seulement une seule lame d'iodure d'argent, on aurait eu un courant initial trop considérable, qui, tout en pouvant désaimanter l'aiguille du galvanomètre, maintiendrait pendant trop longtemps une trop grande déviation dans cet instrument, ce qui empêcherait les expériences. Le mieux est de faire communiquer les deux lames entre elles une fois qu'elles sont plongées dans le liquide, avant de les mettre en rapport avec le multiplicateur, afin d'atténuer la polarisation des électrodes.

Il faut donc, avant d'opérer, avoir gradué son galvanomètre; une seconde condition à remplir, c'est de n'agir que lorsque le ciel est sans nuages, afin que pendant toute la durée de l'expérience, qui est d'une heure ou deux, on ait des résultats comparables.

Si l'on voulait opérer à l'aide d'une lame rendue plus sensible par le chlorure d'iode ou par la vapeur de brome,

(1) Ce moyen consiste à avoir un second galvanomètre moins sensible que celui qui doit servir à l'actinomètre, et de telle manière qu'un même courant qui donne une déviation de 80 degrés et même plus dans le galvanomètre très-sensible, ne donne tout au plus que 20 degrés dans celui qui l'est le moins. Maintenant on fait passer, à l'aide d'une pile thermo-électrique, un même courant dans les deux galvanomètres à la fois, et en modifiant l'intensité du courant, on aura dans le premier galvanomètre une série de déviations comprises entre 0 et 90 degrés, et dans l'autre les déviations correspondantes entre 0 et 20 degrés. Or, comme entre 0 et 20 degrés les déviations sont proportionnelles aux intensités du courant, il s'ensuit que ces dernières indications donnent les intensités correspondantes aux déviations du galvanomètre le plus sensible.

on aurait des déviations plus considérables; mais la manière d'opérer serait la même et les résultats à peu près semblables.

Les choses ainsi disposées, on introduit, à l'aide d'une ouverture verticale dans la chambre obscure, un faisceau de rayons solaires, et on forme un spectre horizontal fixe et épuré, comme il est dit précédemment, de manière que le prisme ait son arête verticale et soit dans la position du minimum de déviation. On dispose la table de l'actinomètre de sorte que la ligne centrale du spectre corresponde exactement au milieu de la lame d'argent qui doit être exposée au rayonnement, et avant toute chose on laisse l'écran plein et l'on fait glisser la cuve à eau le long de la règle divisée, de sorte que chacune des raies principales du spectre lumineux obtenu par projection A, B, C, D, E, F, G, H, corresponde successivement à la ligne tracée au milieu sur cet écran peint. On note les divisions correspondantes de la règle et l'on peut commencer après à opérer; car, à l'aide des divisions de la règle, en se reportant sur le spectre dessiné sur la *fig.* 1, on peut savoir exactement dans quelle partie du spectre on opère.

Il faut tâcher de se servir d'un spectre de 1^{déc}.,5 à 3 décimètres de long et d'une ouverture d'écran, au devant de la cuve à eau, de 4 à 5 millimètres de diamètre.

Ces précautions une fois indiquées, supposons l'aiguille du galvanomètre fixe, le spectre solaire également fixe, les deux écrans devant la lame iodurée, et la cuve à eau au delà des rayons rouges. Si l'on fait glisser cet appareil le long de la règle jusqu'au moment où l'on est dans le rouge, vers la raie A, qu'on arrête la cuve, qu'on enlève l'écran plein, alors les rayons de l'extrême rouge frappent la lame, et on ne voit aucune déviation dans le galvanomètre; on remet l'écran plein, on pousse un peu l'appareil le long de la règle et on l'arrête vers la raie B dans l'orangé; on ôte de nouveau l'écran, et la lame étant frappée par les

rayons orangés, on ne voit pas encore l'aiguille du galvanomètre se dévier. En continuant ainsi, on ne commencera à voir une action que lorsque les rayons de l'extrême bleu, vers F, frapperont la lame. Quelquefois on a bien une faible action dans le vert et le jaune; mais probablement, comme on le verra plus loin, c'est qu'il y a toujours un peu de lumière diffuse qui a frappé la lame avant l'expérience.

Lorsque les rayons bleus frapperont la lame, on verra une action assez marquée allant en augmentant à mesure que l'on approche du violet. Le maximum sera atteint entre G et H et l'on pourra même avoir 20 ou 30 degrés de déviation, et même davantage, suivant la préparation de la lame et la sensibilité du galvanomètre. Au delà de H, l'action décroîtra, de sorte que vers P, au delà du violet, on n'aura plus qu'une action très-faible.

Il faut, je le répète, après chaque observation, mettre l'écran plein devant la lame, pousser l'appareil dans la partie que l'on veut explorer, ôter cet écran et ne laisser la lame découverte que pendant quelques secondes, le temps seulement nécessaire pour que l'aiguille du galvanomètre fasse sa déviation par première impulsion; alors on remet l'écran plein et on pousse l'appareil plus loin. Il faut en agir ainsi pour que la lame ne soit pas trop impressionnée et qu'elle puisse présenter les mêmes résultats dans les mêmes circonstances, pendant toute la durée d'une série d'expériences.

Si l'on fait revenir la cuve à eau en sens inverse, la planchette glissant toujours contre la règle, on repassera dans toutes les parties du spectre solaire, mais en entrant par l'extrémité la plus réfrangible ou violette; alors on retrouvera successivement dans les rayons situés depuis P jusqu'en F, à l'extrême bleu, les mêmes déviations pour les mêmes positions de l'actinomètre, ce qui est facile à constater d'après les divisions de la règle. Mais en avançant dans le vert, vers E, on aura une action plus forte que précédem-

ment dans ces mêmes rayons, et l'on trouvera maintenant dans le jaune, l'orangé et le rouge une action, là où primitivement il n'y en avait aucune, et au delà de A on ne trouve plus rien; de sorte que entre F et A on voit l'action d'un nouveau spectre, dònt le maximum paraît entre D et E.

Voilà donc une action qui se manifeste dans la partie la moins réfrangible du spectre, où précédemment il ne s'en était manifesté aucune. Cela vient de ce que dans la première expérience, l'iodure n'avait pas été impressionné, et que dans la seconde, ayant été soumis à l'action des rayons les plus réfrangibles, il est sensible à l'action d'autres rayons que j'ai nommés pour cette substance et les autres sels d'argent, *rayons continuateurs*.

Si l'on expose de nouveau la lame dans la partie violette, qu'ensuite on la transporte dans les rayons les moins réfrangibles, on retrouve, pour les mêmes positions de l'actinomètre, des déviations plus considérables que la seconde fois, tandis que dans les rayons les plus réfrangibles, on retrouve les mêmes nombres de degrés de déviation. Une nouvelle exposition de la lame dans les parties du spectre donne les mêmes résultats, c'est-à-dire qu'à mesure que la lame est plus impressionnée, l'action des rayons chimiques les moins réfrangibles ou continuateurs est plus intense, tandis que celle des rayons les plus réfrangibles reste la même (1).

Cette augmentation d'action des rayons entre A et F va jusqu'à une certaine limite, en sorte que l'action maximum

---

(1) Ce résultat explique pourquoi lorsque l'on continue, à l'aide des rayons continuateurs, un dessin commencé à la chambre obscure, ce dessin vient avec le même décroissement de lumière que l'on aurait obtenu en laissant la lame exposée plus longtemps à la chambre obscure; car les rayons continuateurs obtenus en faisant traverser les rayons solaires à travers un verre rouge réagissent d'autant plus fortement que certaines parties de l'iodure sont plus impressionnées.

des rayons les moins réfrangibles ne dépasse guère l'action maximum des rayons excitateurs ou plus réfrangibles.

Si l'on a soin, comme je l'ai déjà dit plusieurs fois, que dans chaque expérience la portion de la lame qui est derrière l'écran ne reste exposée, dans la partie du spectre que l'on explore, que le temps nécessaire à l'accomplissement de la déviation de l'aiguille aimantée par première impulsion, l'iodure d'argent s'impressionne très-peu; et la même lame, exposée un grand nombre de fois dans les mêmes conditions de rayonnement, donne sensiblement lieu à la même déviation. Ce n'est qu'après avoir été très-fortement impressionnée, qu'elle ne donne plus le même courant. Ce fait est très-important à noter, car on peut faire avec la lame plusieurs séries d'expériences comparables entre elles.

Ainsi, on voit donc qu'en examinant l'action du spectre sur de l'iodure d'argent (on retrouve la même action sur les chlorures, bromures, etc., etc.), on reconnaît qu'il y a pour ainsi dire deux spectres qui agissent sur lui : l'un, situé dans la partie la plus réfrangible du spectre solaire, a son maximum entre G et H, et se termine d'un côté en F, et de l'autre en P, agit toujours avec la même intensité; l'autre spectre est situé depuis F jusqu'en A, a son maximum entre D et E, n'agit que sur le sel déjà impressionné, et a une action d'autant plus intense, que la substance est plus impressionnée jusqu'à ce que l'action maximum atteigne à peu près l'action du maximum de l'autre spectre.

En passant sous silence tous les résultats consignés dans le Mémoire dont nous avons précédemment parlé, je vais indiquer les résultats plus précis que j'ai obtenus depuis, en fixant bien la position des raies. Auparavant, je vais rapporter les résultats obtenus par Fraünhoffer, pour comparer les facultés éclairantes du spectre lumineux, afin de fixer la position des parties du spectre qui produisent des effets chimiques.

Faculté éclairante des rayons lumineux d'après Fraünhoffer.

COULEURS DU SPECTRE.	RAIES DU SPECTRE.	FACULTÉS éclairantes des parties du spectre correspondantes.
Extrême rouge.........	A	Insensible.
	B	0,0320
Orangé...............	C	0,0940
	D	0,6400
Jaune................	Maximum entre D et E, situé à peu près à 0,3 de la distance D E, à partir de D.	1
Vert.................	E	0,4800
Commencement du bleu.	F	0,1700
Indigo...............	G	0,0310
Extrême violet........	H	0,0056

On voit que c'est dans le jaune où se trouve la partie la plus lumineuse, et que la faculté éclairante décroît très-rapidement en s'approchant vers les deux extrémités du spectre; car, vers H, elle n'est plus que les $\frac{5}{1000}$ de ce qu'elle était au maximum. Ces résultats ne sont qu'approximatifs, car il est très-difficile de comparer entre elles les intensités de deux lumières de couleur différente.

A l'aide de ces données, on peut construire la courbe qui représente, par ses ordonnées, le pouvoir éclairant des différentes parties du spectre. Cette courbe est représentée, *fig.* 2, *Pl. III,* en H$\mu\gamma$A, et est tracée par une ligne pleine. La valeur de l'ordonnée maximum est arbitraire; on ne doit considérer que le rapport des ordonnées entre elles, le rapport des abscisses aux ordonnées étant aussi arbitraire.

Je vais maintenant rapporter les nombres qui expriment les intensités du courant électrique produit par l'action chimique des différentes parties du spectre correspondant aux raies que nous venons de citer, sur l'iodure d'argent. Je supposerai que l'on soit arrivé à une limite telle que l'action du spectre des rayons continuateurs soit à son maximum, et que le maximum des rayons excitateurs soit égal à celui des rayons continuateurs. Pour que cette égalité ait lieu, il faut que l'iodure ait été assez fortement impressionné et qu'il présente même une coloration assez marquée; alors on a :

Spectre chimique qui agit sur l'iodure d'argent.

RAYONS.	RAIES DU SPECTRE.	INTENSITÉ du courant électrique produit.
Rayons continuateurs.	A	0,05
	B	0,20
	C	0,32
	D	0,68
	Maximum entre D et E, à 0,6 de la distance DE à partir de D.	1 maximum.
	E	0,75
	F	0,25
	Minimum d'action du spectre situé près de F entre F et G.	0,20 minimum.
Rayons excitateurs.	G	0,65
	Maximum entre G et H, à peu près à 0,4 de la distance GH à partir de G.	1 maximum.
	H	0,72
	I	0,40
	M	0,27
	N	0,17
	O	0,13
	P	0,05

Ainsi, lorsqu'on agit sur de l'iodure non impressionné, on n'a une action qu'entre P et F, et encore est-elle nulle

en F. Si la lame est impressionnée, on a une autre série de rayons actifs entre F et A, et même, lorsque le maximum de ceux-ci n'est pas le même que le maximum des premiers, les rapports des nombres entre F et A donnent les rapports des effets produits.

On peut, à l'aide de ces nombres, construire une courbe des intensités, comme précédemment, pour les facultés éclairantes, en prenant pour la valeur des maxima la même que pour le maximum de la précédente courbe. On a la courbe, *fig.* 2, P$\alpha\delta\beta$A, qui présente deux maxima et un minimum; mais, entre φ δ O, la portion de courbe est peut-être la réunion de deux courbes particulières des intensités d'actions des rayons excitateurs et continuateurs correspondantes à des abscisses égales, de sorte que la courbe des intensités P$\alpha\delta\beta$A pourrait bien être la réunion des deux courbes P$\alpha\varphi\mu$F et GμOβA correspondant aux deux spectres de rayons qui agissent sur l'iodure d'argent. La première est tracée par une ligne interrompue, la seconde par une ligne ponctuée.

Dans beaucoup de recherches que l'on fait, comme l'on emploie les changements chimiques que font éprouver les rayons solaires aux sels d'argent, il faut bien faire attention au mode d'action de ces rayons, qui présentent pour ainsi dire deux sortes de spectres chimiques, et c'est faute d'avoir fait attention à ces réactions, qu'on est arrivé à des résultats inexacts, comme nous le verrons plus loin.

Ces expériences et le tableau que nous avons donné ne sont relatifs qu'aux sels d'argent, puisque, comme nous l'avons dit, pour chaque substance impressionnable on observe des réactions différentes de la part des rayons solaires, qui n'ont pas lieu dans les mêmes portions du spectre. Mais ce sont ces résultats, obtenus avec l'iodure d'argent, que nous prendrons sans cesse pour exemples; car l'action chimique que lui fait éprouver la lumière s'étend depuis P jusqu'en A, plus loin qu'avec les autres substances chimiquement

impressionnables, et que, comme nous le démontrerons, les rayons de même réfrangibilité qui agissent sur différentes substances se comportent de la même manière, par rapport aux écrans de même nature.

§ IV. — *Écrans transparents.*

Avant de parler de l'action des écrans transparents sur les rayons chimiques, je dois dire quelques mots des rayons lumineux situés au delà du violet: généralement, on voit la teinte violette du spectre se terminer peu après H; mais, au delà de cette raie, on voit encore quelques faibles rayons lumineux qui n'ont pas de teintes bien déterminées, peut-être à cause de leur intensité. M. Herschel, en les concentrant à l'aide d'une lentille, a dit que la teinte de ses rayons était gris-lavande; mais, quoi qu'il en soit, ils existent, et ce qui le prouve, ce sont les raies que l'on trouve dans cette partie du spectre; Fraünhoffer les a dessinées jusqu'en I, mais au delà on ne peut plus les saisir, à cause de la faible intensité des rayons; en concentrant ces rayons à l'aide d'une lentille, on peut voir jusqu'en M; et même, si l'on pouvait aller au delà, on observerait les raies que j'ai trouvées dans le spectre chimique. Je parle de ces rayons, parce que tout à l'heure nous allons trouver des substances qui les interceptent, tout en laissant passer les autres rayons lumineux et qui, à cause de la faible intensité de ceux-là, nous semblent des substances transparentes et blanches.

M. Biot est le premier qui se soit occupé de l'action des écrans blancs et transparents sur les rayons chimiques, peu de temps après que lui et mon père eussent entrepris les mêmes recherches touchant l'action phosphorogénique de la lumière électrique. Il a vu que le chlorure d'argent était pendant le même temps inégalement impressionné sous des écrans de même épaisseur de sel gemme, d'alun, de verre, de quartz, etc.

Ces effets proviennent-ils de ce que ces écrans ne se comportent pas de la même manière par rapport aux rayons

qui opèrent cette réaction chimique (coloration du chlorure) et par rapport aux rayons lumineux? C'est au premier abord l'explication du phénomène; mais nous allons voir qu'il est dû à une autre cause.

Après M. Biot, M. Malaguti s'est occupé de la même question par rapport aux liquides transparents, et il a trouvé qu'il y avait des liquides qui laissaient passer avec plus de facilité que d'autres les rayons qui colorent le chlorure d'argent. Partant de là, il a voulu établir ce qu'il nomme le *pouvoir retardateur* des liquides pour l'action chimique de la lumière; mais je ne crois pas que d'après son procédé d'expérimentation, les nombres qu'il a donnés puissent mesurer le pouvoir retardateur; car ce procédé est soumis à plusieurs causes d'erreur. Rappelons en deux mots la manière d'opérer.

On prend deux morceaux de papier enduits de chlorure d'argent, puis on peint à l'avance, avec un mélange de blanc de plomb, d'encre de Chine et de laque, une feuille de papier, de manière à ce qu'elle présente une teinte analogue à une de celles que prendra le papier de chlorure d'argent, lors de son exposition à la lumière. On taille deux morceaux de ce second papier, plus petits que les premiers, et on les superpose sur ces deux-ci. On voit donc que si, par une exposition à la lumière, le chlorure d'argent vient à se colorer, on pourra saisir le moment où ce chlorure aura la même teinte que le papier peint, parce que, à cet instant, lorsqu'on sera placé à une certaine distance, les papiers peints sembleront disparaître.

Cela posé, supposons que les papiers ne soient pas impressionnés; on les place sur une planchette et on les couvre, l'un d'un écran creux en verre, l'autre d'un écran semblable, mais plein d'un liquide sur lequel on veut opérer.

On les expose à la lumière diffuse en même temps, et l'on note les temps différents que les deux papiers mettent à arriver à la coloration des papiers peints, époques auxquelles

ces deux papiers semblent disparaître. Alors le rapport de ces intervalles de temps donnera le pouvoir retardateur du liquide.

On pourrait agir ainsi si, en faisant usage de différents liquides, les papiers étaient toujours dans la même position relative par rapport au ciel sous les deux écrans, et, en second lieu, si la même quantité de lumière traversait ces écrans; mais il n'en est pas ainsi.

D'abord, supposons, *fig.* 18, un écran transparent AB, d'une épaisseur $cb = e$; un rayon lumineux SO, qui traversera AB, ressortira en Ia, parallèle à SO, mais aura éprouvé une déviation aa' en raison de la réfraction.

Cette déviation $aa' = d$ est égale à $d = e\frac{n-1}{n}$, pour les rayons voisins de la normale ba, n étant l'indice de réfraction; il résulte de là que si un objet émet des rayons lumineux, ou en reçoit de l'extérieur, en plaçant au-dessus de lui l'écran AB, l'effet de cet écran sera d'exhausser le lieu de l'image et de faire paraître l'objet en a'. C'est ainsi qu'un bassin plein d'eau nous paraît moins profond qu'il ne l'est réellement.

Cet exhaussement doit produire un effet dans les expériences de M. Malaguti. Supposons l'écran DE vide, *fig.* 17, et posons l'écran sur le papier chimique de chlorure d'argent; considérons le point O milieu et supposons pour un instant les épaisseurs des lames de verre qui forment l'écran, CA, GF, nulles; alors le point O recevra tous les rayons compris dans le cône COA. Mais si l'on emploie un liquide, de l'eau par exemple, alors le point O paraîtra relevé en I tel que

$$OI = EF\frac{n-1}{n},$$

et O recevra tous les rayons compris dans le cône CIA.

Dans les expériences de M. Malaguti on a DE = 85 millimètres, AC = 44 millimètres, EF = 9 millimètres, et pour

l'eau on a $n = \frac{4}{3}$; donc $OI = \frac{1}{4} EF = 2^{mm},25$, et l'on trouve que la zone sphérique correspondante au cône CIA est de $\frac{1}{7}$ plus grande que celle qui correspond au cône COA. Le point O est donc soumis à l'action d'un plus grand nombre de rayons une fois qu'on a mis un liquide dans l'écran. Pour les autres points du papier, on aurait des résultats peu différents. Voilà donc un premier point établi ; mais dans les expériences on pourrait se garantir de cet effet, en ne plaçant pas le papier immédiatement sous l'écran et le mettant au fond d'une boîte un peu profonde, de manière que l'exhaussement OI ne produise pas d'effet sensible.

Quant à la seconde objection, elle est plus sérieuse, et il me semble qu'on ne peut s'en garantir. Lorsqu'un faisceau de rayons tombe sur une surface, une portion se réfléchit, l'autre est transmise, en faisant abstraction de la perte due à la diffusion et à l'absorption ; mais la quantité de rayons réfléchis dépend de la nature du milieu que le faisceau parcourt, de la nature de la surface et de l'angle d'incidence; si donc on se reporte aux expériences de M. Malaguti, on voit que sous l'écran vide on n'a de rayons transmis que ceux qui échappent aux réflexions sur les deux surfaces de chaque lame qui forme cet écran, et que lorsqu'on fait varier la nature du liquide que l'on y met, la quantité de rayons réfléchis varie, et il y a plus ou moins de rayons transmis.

Pour citer un exemple, supposons que la substance renfermée dans l'écran ait la même densité, le même indice de réfraction, en un mot soit identique et de même nature que les deux lames qui terminent l'écran, et que cet écran soit d'un seul et même morceau ; alors on n'aura plus à considérer que des réflexions sur deux surfaces au lieu des réflexions sur quatre surfaces dans l'écran vide, et il passera nécessairement plus de rayons dans l'écran plein que dans celui-ci. On devra donc avoir un pouvoir accélérateur au lieu d'un pouvoir retardateur.

Ainsi les effets observés par M. Malaguti se compliquent

de l'action de la substance liquide sur les rayons chimiques ou qui agissent comme tels, et ensuite de la plus ou moins grande perte de rayons réfléchis sur les surfaces de séparation du verre de l'écran et du liquide employé. Il peut donc se faire que le pouvoir accélérateur qu'il a obtenu avec l'eau distillée, au lieu de pouvoir retardateur, n'existe pas (en moyenne il a trouvé 0,76, celui de l'air étant 1), et que cet effet ne provienne que des nombreuses causes qui concourent à la production du phénomène.

J'ai attaqué la question des écrans transparents d'une manière différente, et j'ai examiné l'action de ces différents écrans sur les rayons de diverse réfrangibilité. C'est la seule manière d'arriver à des résultats exacts.

Les corps transparents que j'ai employés sont :

LIQUIDES PURS ET INCOLORES.		SOLIDES transparents et incolores.
Eau.	Essence de térébenthine.	Flint-glass.
Alcool absolu.	Essence de citron.	Verre à vitre.
Acide sulfurique.	Essence d'anis.	Quartz.
Acide nitrique.	Ess. d'amandes amères.	Topaze.
Acide chlorhydrique.	Essence d'élémi.	Mica.
Chlorure d'étain liquide.	Huile de naphte.	Nitre.
Sulfure de carbone.	Huile de copahu.	Plomb carbonaté.
Chlor. liquide de carbone.	Iodure d'amyle.	Dichroïte.
Hydrocarbure de brome.	Acétate d'oxyde d'amyle.	Diopside.
Hydrochlorate de chlorure d'aldéhydène.	Acide valérianique.	Baryte sulfatée.
Aldéhyde.	Solution aqueuse de sulfate acide de quinine.	
Eupione.		
Créosote.		

Ces corps sont un très-petit nombre de ceux qu'on peut employer, mais ils suffiront pour établir le principe que j'ai observé.

Tous ces composés étaient incolores et très-purs.

Les solides étaient pris en lames peu épaisses, et les liquides étaient enfermés dans un écran de flint-glass de 1 centimètre d'épaisseur, *fig.* 19.

La substance chimique que j'ai d'abord employée et qui m'a servi dans presque toutes mes recherches, est l'iodure d'argent. Je l'ai employé de deux manières : 1° en le formant par l'exposition de plaques d'argent à la vapeur d'iode, à la manière de M. Daguerre, et les rendant plus sensibles par le chlore et le brome ; 2° par double décomposition sur une feuille de papier, en faisant agir l'acide gallique suivant le procédé de M. Talbot. Voici la manière dont je le prépare, et qui est très-commode pour faire des recherches expérimentales :

A l'aide d'un pinceau, j'étends une faible couche de nitrate d'argent sur une feuille de papier, et, quand elle est sèche, je la plonge dans une dissolution légère d'iodure de potassium, mais à l'obscurité. On lave le papier à grande eau et on le sèche. On a donc le papier recouvert d'iodure d'argent jaunâtre, mais faiblement impressionnable. Quand on veut opérer, à l'aide d'un pinceau on met une légère couche de nitrate d'argent sur ce papier et on le laisse sécher. Alors l'iodure d'argent, recouvert d'une couche de nitrate, devient très-sensible. On l'expose dans le spectre, et quand on suppose que la lumière a agi d'une manière suffisante, on le plonge, toujours à l'obscurité, dans une solution aqueuse d'acide gallique étendue, et on laisse l'effet se produire, ou bien on l'active en chauffant faiblement le papier. On sait que l'acide gallique est un réductif très-faible, qui ne décompose pas l'iodure ordinaire, mais qui colore fortement l'iodure déjà impressionné, de sorte que dans le bain d'acide gallique le papier se colore partout où il a été frappé par les rayons chimiques.

Lorsqu'il est bien préparé, le papier de M. Talbot est au moins aussi sensible que les plaques d'iodure d'argent exposées à la vapeur de brome.

Voici la description de l'appareil dont j'ai fait usage. MN, *fig.* 20, est une surface plane en métal ou en bois, et sur laquelle est fixé verticalement un écran métallique AB peint en blanc. Dans cet écran sont pratiquées deux ouvertures circulaires a, a', de 5 millimètres de diamètre à peu près, et situées sur la même verticale. Derrière cet écran on place un prisme en flint CD, que l'on peut faire tourner autour de son arête CD, et entre le prisme et l'écran AB on place l'écran liquide de la *fig.* 19, de manière que l'ouverture de cet écran soit devant a'; les rayons qui tombent sur AB passent alors dans a' et traversent nécessairement le liquide contenu.

Si donc on place ce système dans une chambre obscure dans laquelle on introduit un faisceau de rayons solaires à l'aide d'une ouverture verticale d'un petit diamètre, à une distance de 1 ou 2 mètres du volet, mais de manière que les rayons tombent normalement sur AB dans le plan Saa', on aura derrière AB deux faisceaux de rayons, l'un aP, l'autre a'P$'$, qui ne différeront que parce que l'un n'aura traversé que l'air, et l'autre aura traversé en plus le liquide employé.

On peut alors recevoir les deux spectres à quelque distance sur un écran, et l'on aura deux spectres horizontaux dont les parties de même réfrangibilité seront situées sur une même verticale.

On peut donc, en faisant agir ces deux spectres simultanément sur une même surface, reconnaître si dans celui qui est formé par les rayons qui ont traversé le liquide ou le solide placé derrière a', se trouvent ou ne se trouvent pas tous les rayons contenus dans l'autre.

Afin de bien préciser la position des spectres, on place en outre derrière CD une lentille achromatique EF de 1 mètre de foyer environ, et l'on met CD dans la position du minimum de déviation. Alors les rayons se croisent en O, et au delà de ce point on a les deux spectres bc, $b'c'$, avec toutes

leurs raies, comme il a été dit précédemment, de sorte qu'il est facile de connaître la position des rayons de diverse réfrangibilité.

Ainsi il faut bien faire attention qu'on a ici affaire à deux spectres, dont l'un est formé par des rayons qui ne traversent que le flint, le prisme et la lentille, et l'autre par des rayons qui en outre traversent un liquide ou la substance placée sur son passage. Dans chaque cas, le premier spectre sera nommé *spectre type*.

L'emploi simultané de ces deux spectres est indispensable dans chaque expérience.

J'ai agi d'abord en faisant usage d'un prisme de flint: nous verrons dans le chapitre suivant ce qui arrive lorsqu'on emploie différents prismes; je dois néanmoins dire d'avance que les effets sont à peu de chose près les mêmes.

D'après ce procédé d'expérimentation, le spectre $b'c'$ aurait un peu moins d'intensité d'action que cb, en supposant même que l'écran placé derrière a' n'ait aucun pouvoir absorbant sur les rayons solaires, car une partie des rayons du faisceau Sa' se réfléchit sur les parois de l'écran. Pour mettre les deux spectres dans le même état relatif d'intensité, on place sur la route de Sa un écran en flint, qui, par la réflexion sur ses deux faces, fait perdre au faisceau Sa de son intensité, et donne à peu près la même énergie d'action aux deux spectres bc et $b'c'$. Du moins la différence n'est pas appréciable.

Je dois maintenant dire quel sera dans ces positions relatives et avec ces données le temps nécessaire pour observer une action. Comme il n'y a qu'une partie des faisceaux qui pénètre dans la chambre obscure et forme les deux spectres, leur intensité est faible. Il faut alors avec les plaques les plus sensibles, comme avec l'iodure d'argent obtenu sur le papier, au moins cinq minutes d'action pour avoir une réaction dans les rayons violets, et de dix à quinze minutes pour observer une action des rayons excitateurs depuis F jusqu'en P. Mais,

pour obtenir une action dans les rayons les moins réfrangibles, il faut impressionner primitivement l'iodure et le laisser au moins une heure dans les spectres fixes, quelquefois davantage, à moins de rapprocher AB de l'ouverture du volet de la chambre obscure et d'élargir les ouvertures *a* et *a'* pour que les spectres aient plus d'intensité.

Supposons que tout soit ainsi préparé et qu'on reçoive les deux spectres sur une plaque métallique couverte d'iodure d'argent ou sur un papier enduit de cette substance. Supposons que l'on mette dans l'écran successivement les différents liquides que j'ai mentionnés plus haut.

Si l'on fait usage des liquides suivants :

l'eau,	l'alcool,
le chlorure d'étain liquide,	l'acide sulfurique,
l'essence d'anis,	l'acide valérianique,
l'essence de copahu,	l'acétate d'oxyde d'amyle,

on ne verra aucune différence bien distincte dans les deux spectres. Si l'action dure de dix à quinze minutes comme je l'ai dit, on verra une impression entre F et P. Si cette action a plus de durée, deux heures par exemple, on verra alors une action entre F et A provenant des rayons les moins réfrangibles ou continuateurs.

Si l'on emploie les liquides incolores

Eupione,
Aldéhyde,
Iodure d'amyle,

on voit une légère différence dans les deux spectres. Celui qui est formé par les rayons qui ont traversé l'air seulement et le flint, et que j'ai nommé spectre type, présentera d'abord une action de F en P, *fig.* 8, tandis que l'autre ne présentera une action que jusqu'en O, *fig.* 11 ; en sorte que ces liquides absorbent en petite quantité les rayons extrêmes les plus réfrangibles. Quant aux rayons les moins réfrangibles, ils ne sont pas absorbés, et après un long espace de

temps on voit une action de F en A, comme dans le spectre type.

Avec les liquides

Essence de térébenthine,
Huile de naphte,

on reconnaît que les rayons extrêmes du côté de P sont aussi absorbés et que l'action absorbante s'étend un peu plus vers N, de sorte que l'action chimique du spectre type s'étendant, *fig.* 8, de F en P pour les rayons les plus réfrangibles, l'action chimique de l'autre spectre s'étend de F en N, ou entre N et O. La limite extrême est très-difficile à saisir. Quant aux rayons les moins réfrangibles, on trouve toujours que leur action est la même dans les deux spectres de F en A.

En employant un écran plein des liquides suivants :

Essence de citron,
Hydrocarbure de brome,
Acide nitrique,
Acide chlorhydrique,

on voit dans le spectre type une action jusqu'en P, *fig.* 8, tandis que dans l'autre spectre l'action chimique s'arrête vers M, ou entre M et N. Le pouvoir absorbant de ces liquides s'exerce donc sur les rayons extrêmes depuis M jusqu'en P. Quant aux rayons les moins réfrangibles, ils ne sont pas absorbés. Avec

le chlorure de carbone liquide,
le sulfure de carbone,
l'essence d'élémi,

on a de même une action jusqu'en P, *fig.* 8, dans le spectre type. Mais, au contraire, elle s'arrête vers I ou entre I et M dans l'autre.

En faisant usage

de la créosote,
de l'essence d'amandes amères,

on a une action qui s'arrête brusquement après H, *fig.* 10, dans le second spectre, de sorte que ces deux liquides ab-

sorbent tous les rayons chimiques situés entre I et P. Tous ceux qui sont compris entre H et A traversent ces liquides comme l'air sans altération.

Il est un troisième liquide qui partage avec les précédents la propriété remarquable d'arrêter les rayons chimiques à partir de H, *fig.* 9, et dont je dois la désignation à l'obligeance de M. Calvert. Ce liquide est de l'eau dans laquelle on fait dissoudre une très-petite quantité de sulfate acide de quinine; pour le préparer, on verse dans 100 grammes d'eau distillée à peu près 1 gramme de sulfate de quinine, et on ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique. Aussitôt le sulfate se dissout. Cette dissolution jouit du dichroïsme, c'est-à-dire qu'elle est bleue par réflexion et blanche par transmission.

En emplissant l'écran de flint avec ce liquide, on voit l'action chimique dans le spectre s'arrêter en H, *fig.* 9, tandis que dans le spectre type elle s'étend, *fig.* 8, jusqu'en P, et même, dans le spectre des rayons qui ont traversé le liquide, les deux raies H ne sont pas très-bien marquées, de sorte que le pouvoir absorbant de cette substance s'exerce sur tous les rayons chimiques qui influencent l'iodure d'argent de H en P. Pour les rayons situés de H en A, dans toute la partie visible du spectre, ils n'éprouvent aucune action de la part de cette solution.

Ainsi, avec les différents liquides incolores que j'ai employés, on trouve ce résultat remarquable que les rayons chimiques situés de A en H, dans la partie visible du spectre, ne sont pas absorbés, tandis que ceux qui sont situés de H en P sont plus ou moins absorbés suivant les substances, les *rayons les plus réfrangibles étant les éléments les plus absorbables.*

Dans les figures 8, 9, 10, 11, j'ai réuni les étendues des spectres qui représentent l'action produite lors de l'interposition de quelques écrans. J'ai indiqué seulement la position des principales raies sans les dessiner.

Avec les écrans solides on observe les mêmes phénomènes : les uns arrêtent certains rayons situés au delà de H, entre H et P; d'autres laissent passer tous ces rayons en totalité.

Ainsi l'interposition d'une lame de spath-fluor ou de mica très-mince ne donne lieu à aucune absorption des rayons chimiques.

Avec le nitre et la baryte sulfatée taillée en écran de 1 ou 2 millimètres d'épaisseur, à faces parallèles, on voit que les rayons extrêmes situés vers O sont en partie absorbés.

Avec des écrans

de verre à vitre,
de plomb carbonaté,
de diopside,

on voit que dans le spectre chimique, les rayons situés au delà de M sont absorbés, de telle sorte que ce spectre n'a qu'une étendue limitée, d'un côté, en A, et, de l'autre, entre M et N.

Enfin, avec un écran de 1 millimètre d'épaisseur en dichroïte bien transparente, on voit que tous les rayons situés depuis I jusqu'en P sont absorbés complétement; de telle sorte que le spectre chimique n'a qu'une étendue AI, la limite extrême la plus réfrangible étant située vers I, entre H et I.

Du reste, dans toutes les expériences faites avec ces écrans solides, on n'observe, comme avec les liquides cités plus haut, aucune action de la part de ces substances sur les rayons les moins réfrangibles situés de A en H entre les limites extrêmes des rayons visibles; ou du moins, si ces écrans exercent un faible pouvoir absorbant sur ces rayons, ils agissent avec la même intensité sur toute l'étendue du spectre visible AH.

En opérant avec d'autres écrans transparents, on trouverait toujours les mêmes résultats : les rayons situés entre A et H n'éprouveraient aucune modification, tandis que ceux

qui sont situés entre H et P seraient plus ou moins absorbés, suivant la nature de ces écrans.

Il est une remarque importante à faire lorsqu'on opère d'après le procédé que je viens d'indiquer: c'est que, quoique l'étendue des spectres chimiques soit bien différente, puisque toute la partie IP, *fig.* 8, peut être enlevée, cependant le maximum d'action reste sensiblement à la même place entre H et G pour l'iodure d'argent; c'est ce que l'on peut observer sur les plaques et le papier ioduré : en effet, en ne laissant la surface que très-peu de temps à l'action du spectre, on n'a un commencement d'impression que là où est situé le maximum d'action. Ainsi ce maximum ne se déplace pas sensiblement, et, comme il est situé entre G et H, cela semble indiquer que les liquides et les écrans employés n'exercent leur pouvoir absorbant qu'au delà de H. Du reste, je n'ose affirmer que ce maximum ne change pas absolument de place; mais ce déplacement doit être très-petit, attendu que le procédé suivant ne donne pas de différence sensible.

J'ai projeté le spectre type sur l'actinomètre, et j'ai mesuré, pour les différentes réfrangibilités, les déviations données par l'appareil; ensuite j'ai projeté de nouveau le spectre formé des rayons qui avaient traversé un écran d'essence d'amandes amères ou de créosote, liquides qui arrêtent toute la partie IP du spectre solaire, et j'ai mesuré de nouveau les déviations pour les parties de même réfrangibilité; alors j'ai obtenu pour les rayons les plus réfrangibles :



DIVISIONS de l'actino-mètre.	RAIES correspondantes du spectre solaire.	RAPPORT des effets produits dans le galvanomètre, par le spectre type.	ÉCRAN d'essence d'amandes amères.		ÉCRAN de créosote.	
			Déviations du galvan.	Rapp. des effets prod.	Déviat. du galvanom.	Rapp. des effets produits.
83,5	Près de P.	0,05	"	"	"	"
83	"	0,1	"	"	"	"
82	"	0,17	"	"	"	"
81	Vers M.	0,3	"	"	"	"
80	"	0,58	0°9	0°18	2°	0°25
79,5	Vers H.	0,74	2,25	0,5	2	0,25
79	"	0,91	4	0,8	5,5	0,7
78,5	Maximum.	1	5	1	8	1
78	Vers G.	0,74	3,6	0,72	6	0,75
77 etc.	"	0,37	"	"	"	"

On voit que, lorsque les rayons ont traversé les écrans liquides de créosote et d'essence d'amandes amères, l'effet ne commence à être sensible au galvanomètre que vers H, et qu'en H l'intensité d'action est diminuée ; mais le maximum est resté à la même place, et au delà, entre G et H, les déviations ont donné les mêmes rapports, c'est-à-dire les mêmes nombres que ceux rapportés dans le § III. Comme la largeur de la lame qui reçoit l'action du rayonnement dans l'actinomètre est dans ce cas-là de o^{cent},5, la longueur du spectre étant de 20 centimètres, on ne répond des résultats en longueur du spectre qu'à $\frac{5}{200}$ ou $\frac{1}{40}$ près ; de sorte que le maximum peut se déplacer de $\frac{1}{40}$ de la longueur du spectre, sans qu'on observe une différence bien sensible dans les résultats.

Mais quand même cet effet aurait lieu, il n'en est pas moins vrai que ce sont les rayons situés au delà de H ou

de la partie visible qui sont absorbés par les différentes substances transparentes, les rayons les plus réfrangibles étant les éléments les plus absorbables.

Mais sont-ce les seuls rayons qui soient absorbés? les écrans ne peuvent-ils pas aussi absorber des rayons situés entre A et H? Je ne le pense pas, car puisque entre ces limites les rapports des effets produits restent les mêmes, il faudrait aussi qu'entre ces limites le pouvoir absorbant de ces écrans fût le même pour les rayons de différente réfrangibilité. Mais, sans que les rapports changent, les intensités peuvent être plus petites ou plus grandes, suivant que la réflexion sur les faces de l'écran fait perdre plus ou moins de rayons au faisceau incident.

J'ai dit au commencement de ce Mémoire que, lorsqu'on projetait le spectre solaire sur un écran blanc, on voyait, indépendamment des diverses couleurs connues situées entre A et H, on voyait, dis-je, que le papier était éclairé au delà de H jusque vers M sans teinte bien déterminée. Mais si le faisceau de rayons, avant d'être brisé par le prisme, a traversé un écran de créosote, d'essence d'amandes amères, de sulfate acide de quinine ou de dichroïte, alors tout le papier entre H et M n'est plus éclairé, de sorte que ces rayons lumineux, qui sont situés au delà de H, sont aussi absorbés : ces substances chimiques, en même temps qu'elles absorbent tous les rayons qui agissent chimiquement sur l'iodure d'argent au delà de H, absorbent donc aussi les rayons lumineux situés dans cette partie du spectre.

Mais comme ces rayons n'ont qu'une intensité très-faible par rapport aux autres rayons visibles, et qu'ils n'ont pas de coloration bien sensible, leur absorption ne change pas la couleur de ces écrans par transparence, qui paraissent toujours blancs comme les autres.

Ainsi il est à remarquer, et j'en tirerai des conséquences plus loin, que les écrans transparents n'exercent leur pouvoir absorbant que sur les rayons chimiques situés au delà

des rayons visibles, c'est-à-dire au delà de H, et que, en même temps que ces rayons sont absorbés, les rayons faiblement lumineux, sans teinte précise, et de même réfrangibilité, sont aussi absorbés. On ne peut donc se refuser d'admettre une liaison intime entre ces deux sortes de rayonnements.

Dans toutes les expériences précédentes, je n'ai agi qu'avec l'iodure d'argent; mais on va voir qu'il est facile d'étendre ce que je viens de dire aux autres substances chimiquement impressionnables, et que l'on trouve toujours les mêmes résultats : il faut, pour cela, opérer de la même manière avec le spectre solaire.

Si l'on prend d'abord le chlorure ou le bromure d'argent sur lesquels le spectre solaire agit dans une étendue presque aussi grande que sur l'iodure; excepté vers l'extrémité P, on trouve avec les écrans transparents, en substituant à l'iodure un de ces composés, les mêmes résultats; seulement le temps nécessaire pour colorer ces substances est plus long que pour l'iodure : mais on pourrait répéter ici tout ce que nous avons dit au sujet de la coloration de l'iodure. Les écrans qui absorbent les rayons situés au delà de H, et qui impressionnent l'iodure, enlèvent aussi ceux qui impressionnent les deux composés chimiques, le bromure et le chlorure d'argent.

Si l'on fait usage du papier enduit de bichromate de potasse sur lequel l'action du spectre s'étend de E en I, *fig.* 5, le maximum étant vers E, alors l'action chimique a lieu presque en entier dans la partie visible du spectre AH, à l'exception des rayons extrêmes vers I.

Si l'on fait tomber les deux spectres, comme précédemment, sur cette surface, et que l'un des deux soit formé par un faisceau de rayons qui a traversé la *créosote* ou le *sulfate acide de quinine*, on ne verra pas grande différence entre les impressions produites par les deux spectres, si ce n'est vers l'extrémité I, parce que, pour cette sub-

stance chimique, la partie du spectre solaire IMP est inactive, et que c'est principalement cette partie qui est arrêtée.

Pour le gaïac, au contraire, qui bleuit dans la partie HP, *fig.* 6, du spectre, il doit rester incolore sous un écran de créosote ou de sulfate acide de quinine, et même le gaïac bleui, placé à la lumière sous cet écran, redevient jaune, car il n'est alors sensible qu'à l'action des rayons situés en AH, qui opèrent cette décoloration.

L'expérience peut être même facilement faite de la manière suivante : on enduit un papier de résine de gaïac en le trempant dans une solution alcoolique de cette résine; puis on le sépare en deux. On en met une moitié dans une capsule de porcelaine pleine d'eau, et l'autre dans une capsule semblable pleine d'une solution de sulfate acide de quinine. Si on les expose toutes les deux à la lumière diffuse, le papier qui est dans l'eau pure ne tarde pas à verdir, puis à bleuir, tandis que l'autre reste incolore. Une fois que le premier papier est bleu, on le met dans la seconde capsule, et on laisse cette dernière exposée à la lumière : alors le papier ne tarde pas à redevenir blanc-jaunâtre, comme il était précédemment.

La réfrangibilité des parties actives du spectre qui influencent le gaïac fait que l'on trouve des différences considérables lorsqu'on examine l'action des divers écrans transparents, tandis que, avec la substance précédente, l'acide chromique, les écrans transparents agissent sensiblement de même, puisque la partie active est principalement située entre H et A.

On voit donc par là qu'il est très-facile d'expliquer tous les résultats qu'on obtient en opérant, à l'aide des écrans transparents, sur les rayons chimiques.

D'abord on reconnaît que toutes les substances sensibles n'étant pas impressionnées entre les mêmes limites de réfrangibilité, l'action des écrans doit être très-différente sur les rayons qui les influencent. Ainsi toutes celles qui ne

sont pas impressionnées par des rayons d'une réfrangibilité plus grande que H s'impressionnent à peu près également sous tous les écrans transparents quels qu'ils soient ; je dis à peu près, car on ne connaît pas, pour chacune d'elles, la perte due à la réflexion : tandis que les substances qui sont sensibles à l'action de rayons d'une réfrangibilité plus grande que H s'impressionnent inégalement sous les écrans transparents, puisque ces derniers rayons peuvent être absorbés par les écrans transparents et incolores.

Pour dire à priori quelle sera l'action d'un écran transparent sur une substance chimique donnée, il faut simplement chercher entre quelles limites de réfrangibilité cette substance est impressionnable, et ensuite quelle est la portion de la partie HP du spectre solaire agissant sur l'iodure d'argent qui est absorbée par cet écran.

Je prends l'iodure d'argent pour type, parce que c'est, parmi les substances connues jusqu'à présent, celle qui s'impressionne le plus loin de l'extrême violet à partir de H. On voit donc que l'explication des effets différents produits par les écrans transparents est maintenant facile.

Ce que j'ai dit dans ce paragraphe vient à l'appui de ce que j'avais avancé dans un précédent Mémoire (*Bibl. univ. de Gen.*, août 1842), savoir, que toutes les substances sensibles, quelles qu'elles soient, sont influencées par un seul et même rayonnement ; seulement l'action varie, de même que la position du maximum d'intensité, avec la nature de la substance impressionnable. Le fait le plus concluant qui vient à l'appui de cette manière de voir, c'est que, du moment qu'un écran ou un corps quelconque agit par absorption sur une partie du spectre chimique qui influence une substance sensible, il agit de la même manière sur les parties de même réfrangibilité qui influencent les autres substances chimiquement impressionnables.

Si l'on se rappelle ce que j'ai établi, § II, touchant l'étendue des différents spectres chimiques, on peut se rendre

compte, par une comparaison bien simple, comment un seul rayonnement peut donner lieu à des spectres chimiques d'étendue différente.

Si l'on reçoit le spectre lumineux sur un papier blanc, on voit toutes les couleurs prismatiques; mais si ce papier est coloré successivement de différentes teintes, en bleu, en vert, en jaune, en rouge, on ne verra généralement de lumineuse sur ce papier que la partie bleue quand il est teint en bleu, que la partie rouge s'il est teint en rouge, etc., de sorte que le spectre lumineux n'aura pas la même étendue dans ces différents cas.

Si maintenant l'on reçoit le spectre solaire sur les différentes matières chimiquement impressionnables, on peut concevoir qu'elles ont une espèce de coloration par rapport aux rayons solaires, et que les seuls rayons qui nous sont sensibles sont ceux qu'elles absorbent. Seulement, dans ce cas-ci, les rayons dont nous examinons l'action sont des rayons absorbés, tandis que dans le cas précédent, les seuls rayons rendus visibles étaient ceux qui étaient réfléchis irrégulièrement par les molécules de matière colorée répandue sur l'écran blanc.

Mais pour la lumière, nous avons la couleur pour juger de la différence des rayons qui impressionnent la rétine, tandis que nous n'avons pas de qualité analogue pour distinguer les différents rayons réfrangibles qui influencent une substance chimique sensible, si ce n'est le nouvel état moléculaire de cette substance.

D'après ce que nous venons de voir dans ce paragraphe, les écrans blancs transparents ne nous paraissent blancs que parce qu'ils laissent passer toute la partie AH du spectre solaire, tandis qu'ils absorbent inégalement la partie HP plus réfrangible. En supposant qu'ils aient une espèce de coloration, si l'on peut s'exprimer ainsi, par rapport aux rayons qui influencent certaines substances chimiques, il doit se trouver des écrans blancs qui produisent par leur

absorption inégale sur la partie HP du spectre, des bandes sans action chimique analogues aux bandes obscures que l'on voit quand on regarde le spectre lumineux à travers certains écrans colorés. Mais parmi les écrans dont j'ai fait usage, je n'en ai pas encore trouvé qui jouissent de cette propriété.

§ X. — *Des différents prismes.*

Dans les expériences dont je viens de rapporter les résultats, j'ai supposé que l'on avait fait usage d'un prisme de flint-glass très-pur, et par conséquent les rayons, après avoir traversé les écrans transparents, auraient pu être absorbés par le flint, du moins dans les parties les plus réfrangibles. J'ai donc dû examiner quel effet produirait l'interposition d'une lame de flint sur le passage d'un faisceau de rayons solaires, et si cette lame avait un pouvoir absorbant.

Pour arriver à ce but, j'ai dû faire usage de prismes de différentes substances; c'est pour cela que j'ai employé successivement un prisme de sel gemme, de cristal de roche, d'alun; mais j'ai dû opérer sur un spectre par projection sans raies, car, pour les obtenir dans ces différents cas, il aurait fallu avoir à sa disposition des lentilles de sel gemme, de quartz et d'alun bien transparentes, à long foyer, assez grandes, et je n'ai pu m'en procurer. Cependant je pense que les résultats obtenus sans cela sont aussi concluants.

Il faut aussi avoir soin de se servir d'une glace métallique pour réfléchir le faisceau de rayons solaires, car sans cela, avec une glace de flint étamée, les rayons, avant de se réfléchir sur la seconde surface, traversent l'épaisseur de la glace, de sorte qu'en entrant dans la chambre obscure, ils sont dans le même état que s'ils avaient traversé un écran de flint d'une épaisseur double de celle de la glace. Pour éviter que l'on ne dise que des rayons sont absorbés par l'acte de la réflexion sur une surface métallique, j'ai agi avec de la lumière directe. A la vérité, on n'a plus de spectre fixe;

mais comme l'iodure d'argent est très-impressionnable, il suffit de quelques secondes pour obtenir un résultat, et, pendant ce temps, le déplacement du spectre est presque insensible. Pour expérimenter, je me suis servi d'un appareil analogue à celui de la *fig.* 20, si ce n'est qu'il n'y avait pas de lentille derrière le prisme; et de plus, j'ai placé AB perpendiculairement au plan Saa' du faisceau de rayons solaires directs qui entraient dans l'ouverture longitudinale du volet dans la chambre obscure. En plaçant un prisme de sel gemme derrière AB, dans la position du minimum de déviation, on a sur un écran deux spectres, comme précédemment; mais derrière a' j'ai placé une plaque de flint-glass très-pur, de 1 centimètre d'épaisseur; de sorte qu'un spectre était formé par des rayons qui n'avaient traversé que du sel gemme, l'autre par des rayons qui avaient traversé le sel gemme et l'écran de flint-glass.

En recevant ces deux spectres sur une plaque iodurée, ou sur une feuille de papier enduite d'iodure d'argent, si l'on ne laisse durer l'action que quelques secondes, on a une impression seulement vers la partie la plus réfrangible du spectre, et l'on reconnaît que l'étendue des deux spectres est sensiblement la même. S'il y a une légère différence, c'est en faveur du spectre formé par des rayons qui n'ont traversé que du sel gemme, c'est-à-dire que le spectre ainsi produit s'étendrait un peu au delà de P; mais la différence est tellement faible, qu'elle est difficile à saisir. Ainsi le flint-glass très-limpide agit, à très-peu de chose près, comme le sel gemme, mais peut-être a-t-il une légère action absorbante sur les rayons extrêmes P.

Si, au lieu de flint, on emploie un écran de verre à vitre, alors le spectre formé par les rayons qui traversent cet écran est moins étendu que l'autre dans le sens de la plus grande réfrangibilité, et il se termine entre M et N, de sorte que toute la partie NP est absorbée.

En employant un prisme d'alun au lieu d'un prisme de

sel gemme, on trouve la même étendue aux deux spectres, au spectre type et à celui qui est formé par l'ensemble des rayons qui ont traversé l'écran de flint. Avec un prisme de quartz le même phénomène a lieu aussi : l'étendue est, comme avec les prismes précédents, à peu près la même; s'il y a une légère différence, elle est, comme pour le sel gemme, en faveur du quartz.

Comme le quartz est biréfringent, pour n'avoir qu'un seul spectre, il faut faire usage d'un prisme dans lequel le rayon réfracté dans l'intérieur du prisme suive la direction de l'axe du cristal; alors le faisceau ne se bifurque pas.

On voit donc qu'en employant différents prismes solides, les résultats sont les mêmes qu'avec le flint-glass bien pur, et qu'on peut employer ce dernier dans toutes les expériences analytiques que l'on fait avec le spectre; seulement il faut faire attention qu'il peut se faire que quelques rayons extrêmes du côté P soient absorbés par le flint. Mais ils n'étendraient pas le spectre de quelques millimètres sur l'étendue que nous lui avons donnée *fig.* 1. On voit aussi que les résultats sont bien différents si l'on emploie le verre ordinaire au lieu du flint.

De plus, les maxima d'action sont situés aux mêmes places, avec les quatre prismes précédents, si l'on n'a égard qu'à leur position relativement aux raies. Car l'on sait très-bien que, quoique les raies soient les mêmes avec différents prismes, cependant leur position relative change un peu, le pouvoir dispersif des substances n'étant pas le même pour toutes, et les couleurs n'occupant pas toujours la même étendue relative.

Si, au lieu de prismes solides, on fait usage de prismes liquides, terminés par des lames minces de flint, on observe que la position des maxima d'action reste à la place des mêmes raies que précédemment; mais le liquide agit, en outre, comme écran, en absorbant certains rayons chimiques. Alors l'étendue du spectre, du côté du rouge A,

reste la même, mais du côté P elle peut varier beaucoup. Si l'on prend, par exemple, un prisme de sulfure de carbone, dont le pouvoir dispersif est si considérable, on a un spectre lumineux excessivement étalé; mais, comme cette substance arrête les rayons situés depuis I jusqu'en P, alors l'action chimique ne se manifeste que de A en F pour les rayons les moins réfrangibles et de F en I pour les autres. Ainsi les raies N, O, P ne peuvent jamais être dessinées chimiquement avec le prisme. Avec d'autres prismes liquides les résultats sont analogues, c'est-à-dire que la substance agit non-seulement comme prisme, mais encore comme écran.

Du reste, je n'ai rapporté ces faits que pour montrer qu'on peut généraliser les résultats obtenus avec un prisme de flint bien pur, car, dans un Mémoire déjà cité (1), j'ai montré que les résultats obtenus à l'aide de l'actinomètre, en faisant usage d'un prisme de flint, de sel gemme, d'alun et d'eau, étaient peu différents.

§ VI. — *Des écrans colorés.*

C'est en cherchant si dans les stries obscures du spectre lumineux, où la lumière est absorbée, il y avait ou non des rayons chimiques, que j'ai été conduit à reconnaître la présence des raies dans les spectres chimiques et que j'en ai conclu que là où la lumière était absorbée, là aussi les rayons chimiques sont absorbés. Les phénomènes que présentent les écrans transparents conduisent au même résultat; car, d'après ce que nous avons vu, les corps transparents, qui ne sont blancs, comme on le sait, que parce qu'ils laissent passer avec une égale facilité tous les rayons lumineux compris depuis la raie A jusqu'en H, laissent aussi passer également les rayons chimiques compris entre les mêmes limites, et n'exercent leur pouvoir absorbant que sur les rayons situés au delà. Dans le cas où l'on considérerait les réactions chimiques comme produites par des

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, 1841.

rayons différents des rayons lumineux, mais les accompagnant toujours, ces phénomènes semblent donc indiquer une dépendance mutuelle entre ces deux sortes de rayons, de telle sorte que les rayons lumineux étant absorbés, les rayons chimiques de même réfrangibilité qui les accompagnent le sont aussi.

Pour compléter la démonstration, il faut examiner l'influence des écrans différemment colorés sur les divers rayons du spectre, et si ces écrans agissent de la même manière sur les rayons lumineux et les rayons chimiques de même réfrangibilité; c'est ce que j'ai fait, et je vais, dans ce paragraphe, rapporter le résumé de mes observations.

D'abord, il est quelques considérations préliminaires dont je dois faire mention, car, si l'on n'y a pas égard, on court grand risque de se tromper. Je veux parler de l'intensité relative des rayons lumineux et des rayons chimiques de même réfrangibilité, ou, en d'autres termes, de la différence qu'il y a entre la faculté éclairante d'une portion quelconque du spectre et l'intensité d'action chimique produite par cette même partie sur la substance sur laquelle on expérimente. Nous supposerons d'abord qu'on emploie l'iodure d'argent comme précédemment, et nous nous guiderons pour les autres substances sur l'effet produit sur les plaques métalliques ou sur l'iodure déposé sur une feuille de papier.

On sait que cette substance n'est d'abord impressionnable qu'entre les limites de réfrangibilité F et P, et lorsqu'elle est impressionnée primitivement elle devient sensible entre A et F. Mais dans le tableau que nous avons donné § III, p. 278, nous avons supposé que la valeur du maximum dans les rayons les moins réfrangibles était la même que dans les rayons les plus réfrangibles. Or, pour que cela arrive, il faut que la plaque soit assez fortement impressionnée, et tellement qu'en l'exposant à la vapeur mercurielle, elle condense immédiatement ce métal. De sorte

que, lorsqu'on agit par la coloration de l'iodure, il faut s'arrêter bien avant ce terme, et alors l'intensité comparative de l'action des rayons les moins réfrangibles est beaucoup moins forte que celle des rayons extrêmes situés vers H. Il faut donc un temps bien plus long dans le spectre solaire pour que la partie AF se dessine, que pour la partie FP. C'est cette dernière qui paraît bien avant l'autre même dans les cas les plus défavorables.

Mais supposons, pour ce que je veux démontrer, que l'intensité maximum des rayons excitateurs et continuateurs soit comme dans le tableau du § III et la *fig.* 2.

Les intensités chimiques correspondantes aux raies B, E, F, G, sont

B (dans le rouge).	E (dans le vert).	F (comm. du bleu).	H (extrême violet).
0,05	0,75	0,20	0,72

et pour les facultés éclairantes d'après Fraünhoffer,

B.	E.	F.	H.
0,032	0,48	0,17	0,0056.

Supposons un écran qui réduise au centième la portion FH du spectre solaire, rayons lumineux et rayons chimiques; alors les intensités deviendront :

		F	H
Rayons..	lumineux	0,0017	0,000056
	chimiques	0,002	0,007

C'est-à-dire que la partie lumineuse à partir de F sera très-faible, et qu'un peu au delà de F jusqu'en H tout sera obscur, car le nombre 0,00005 est tellement petit, qu'on n'apercevra plus aucune trace visible de lumière. Alors l'écran sera jaunâtre, parce qu'il laissera passer facilement la partie AF des spectres lumineux et qu'il arrêtera presque en entier FH.

Mais pour les rayons chimiques, les nombres qui expriment l'intensité entre F et H seront faibles, mais pas assez pour que l'intensité d'action soit nulle; de sorte que l'on aura une action chimique vers H et même au delà.

Ainsi, on voit qu'il peut arriver qu'une portion du spectre agisse chimiquement, et qu'on n'aperçoive pas à l'œil des rayons lumineux sans qu'on soit en droit d'en conclure que l'écran absorbe la lumière sans absorber les rayons chimiques, car il peut absorber également une même partie de ces deux rayonnements, comme l'exemple précédent le prouve.

Il faut aussi faire attention à la différence de nature d'action produite, d'une part, sur la rétine, d'autre part, sur l'iodure; en effet, si un très-faible rayon lumineux frappe la rétine, il n'y aura aucune impression sensible; centuplez ce rayon et vous aurez une action marquée. Mais faites que ces cent rayons égaux au premier ne viennent que successivement frapper la rétine au lieu d'arriver ensemble, alors ces actions ne s'ajouteront pas, et il n'y aura aucune action produite, de sorte que vous pouvez regarder pendant des heures entières un rayon lumineux excessivement faible sans rien apercevoir.

Quant aux rayons chimiques, il n'en est pas de même. Un rayon excessivement faible ne produira aucune action; mais que cent rayons viennent frapper la plaque ensemble ou successivement, elle recevra la même impression, car il y aura la même somme d'action chimique; de sorte qu'au bout de plusieurs heures, un rayon chimique excessivement faible pourra être rendu appréciable par son action sur une surface donnée. Ces deux genres d'action proviennent, d'une part, de ce que la rétine ne conserve que pendant un temps très-court l'impression de la lumière, et d'autre part au contraire, de ce que la substance chimique conserve l'impression des rayons chimiques.

Je ne suis entré dans ces détails que pour montrer qu'il

ne faut se prononcer sur une partie de la science aussi délicate, la comparaison entre les rayonnements lumineux et chimiques, qu'après avoir bien examiné la manière d'agir de ces deux rayonnements.

Le procédé dont j'ai fait usage pour étudier l'action des écrans colorés sur les rayons solaires est le même que précédemment. Devant l'ouverture *a'*, *fig.* 20, au lieu de mettre un écran incolore comme dans les autres expériences, je place le verre ou le liquide coloré.

Dans certaines circonstances, surtout lorsqu'on veut étudier l'action des rayons les moins réfrangibles, il faut faire usage d'un spectre plus intense que celui que l'on obtiendrait par la réfraction des rayons qui auraient seulement traversé l'ouverture *a'*. Alors on reçoit le faisceau entier S*aa'* sur le prisme, et l'on place la surface sensible derrière le prisme, au foyer de la lentille FE; alors, dans la position du minimum de déviation, on a un spectre solaire d'une longueur de 1 décimètre à peu près, dont l'intensité est assez grande et où les raies sont très-nettement dessinées.

Pour obtenir ce dernier effet, il faut tourner un peu le prisme autour de la position du minimum de déviation jusqu'à tant qu'on les voie distinctement.

Verre coloré en rouge par le protoxyde de cuivre.

En faisant usage d'un verre rouge assez foncé (qui est presque pur, le seul qui soit à peu près monochromatique, puisqu'il ne laisse passer en grande partie que le rouge et le commencement de l'orangé prismatique), et le plaçant, *fig.* 20, devant le faisceau S*a a'* que l'on reçoit totalement pour avoir un spectre bien intense, on voit sur l'écran que la partie lumineuse comprise entre A et le milieu de l'orangé forme une teinte rouge bien prononcée. Les lignes *a* se distinguent assez bien. Cette image se termine après A, et ensuite brusquement de l'autre côté entre C et D, à peu

près comme dans la deuxième partie de la *fig.* 13. On reconnaît en outre une légère lueur vers F, ce qui indique que des rayons de cette réfrangibilité traversent cet écran.

En recevant le spectre sur de l'iodure d'argent impressionné, au bout de deux heures d'action d'un soleil énergique, on voit une impression sur la plaque après l'avoir passée à la vapeur de mercure, impression qui correspond exactement à la partie éclairée en rouge et qui se termine aux mêmes lignes. Les raies *a* sont assez bien dessinées. De plus, on reconnaît une légère action vers EF, de sorte que des rayons de cette réfrangibilité ont impressionné la plaque.

Ainsi l'on voit qu'avec ce verre, là où la lumière est absorbée totalement, il n'y a pas de rayons chimiques, et que, par rapport aux sels d'argent, ce verre ne laisse passer presque en totalité que les rayons que j'ai nommés continuateurs.

D'autres verres rouges moins foncés donnent les mêmes résultats, si ce n'est que l'on a davantage de rayons situés vers F qui impressionnent la plaque. On voit donc qu'il est possible que des verres rouges très-foncés laissent passer des rayons d'autre réfrangibilité que le rouge, et que l'iodure soit impressionné par des rayons correspondant au bleu ou au vert prismatique. Ainsi, il est probable que ces rayons auront dû agir lorsque M. Möser a laissé plusieurs jours une plaque iodurée sous un verre rouge à la lumière ; et cette expérience, de laquelle il croyait pouvoir conclure que les rayons rouges ou de même réfrangibilité, après une action prolongée, influencent l'iodure d'argent, ne prouve rien quant à la réfrangibilité des rayons actifs, car un verre rouge peut en transmettre de plusieurs sortes.

Du reste, toutes les expériences que l'on peut faire avec des verres colorés, dans le but de reconnaître la réfrangibilité des rayons actifs, n'ont, je le répète, aucune valeur. En agissant avec les rayons du spectre, on a des résultats

plus exacts; mais quelquefois il se mêle à eux un peu de lumière diffuse, ce qui complique les effets produits, surtout si l'exposition de la matière sensible est de longue durée.

Verre jaune d'or.

Si l'on place sur la route du rayon lumineux, avant sa réfraction, un verre jaune clair, on voit que la partie la moins réfrangible du spectre, *fig.* 12, c'est-à-dire située entre A et F, passe en totalité, tandis que les rayons bleus, indigo, violets sont en partie absorbés; ce qui fait qu'au delà de G, on ne voit plus aucune trace lumineuse sensible. Lorsqu'on reçoit le spectre sur l'iodure d'argent déjà impressionné, on voit qu'entre A et F la plaque reçoit une impression due à l'action des rayons les moins réfrangibles; mais on aperçoit aussi une action dans les rayons les plus réfrangibles jusqu'en I d'un côté, et de l'autre jusque entre G et F. Aussi ce verre agit-il de la même manière sur les rayons chimiques et sur les rayons lumineux.

Persulfocyanure de fer.

La substance dont j'ai fait ensuite usage est une solution de persulfocyanure de fer, obtenu en versant du sulfocyanure de potassium dans une solution d'un sel de peroxyde de fer. Si la solution est assez concentrée, elle a une couleur rouge qui est la même que celle du verre rouge coloré par le protoxyde de cuivre. Mais si on l'étend de beaucoup d'eau, elle jaunit, et en solution étendue, elle a une couleur jaune, qui est la même que celle du verre jaune dont j'ai fait usage plus haut. J'ai rempli l'écran, *fig.* 19, de la solution étendue et de la solution concentrée.

Avec la solution étendue, *fig.* 13, on observe les mêmes résultats qu'avec le verre jaune, lorsqu'on la met sur le trajet du rayon lumineux avant qu'il soit brisé dans le prisme, c'est-à-dire que la partie du spectre lumineux AF passe sans altération, tandis que la partie HF est en partie absorbée.

Quant au spectre chimique qui impressionne l'iodure, il subit les mêmes modifications. La partie FA passe sans absorption; on voit une action légère dans la partie HF correspondant aux rayons les plus réfrangibles, et IP est totalement absorbé.

Avec la solution concentrée, *fig.* 13 (partie inférieure), on a les mêmes résultats qu'avec le verre rouge, c'est-à-dire que la partie AC du spectre lumineux et peut-être un peu au delà de C, entre C et D, passe à peu près seule. En plaçant de l'iodure déjà impressionné dans le spectre, on voit une impression, absolument entre les mêmes limites, dans l'espace de une à deux heures. S'il n'est pas impressionné primitivement, comme je l'ai déjà dit, les phénomènes sont à peu près les mêmes, si ce n'est qu'il faut plus de temps; car la lumière diffuse qui accompagne toujours l'introduction du faisceau lumineux dans la chambre obscure, impressionne assez la plaque pour que la partie AC agisse avec intensité.

Solution de tournesol.

Si l'on fait une solution concentrée de tournesol, elle paraît rouge par transmission et agit comme un verre rouge. Très-étendue, elle paraît bleue, et dans des proportions intermédiaires, elle semble violette. J'ai opéré avec une solution violette, que j'ai placée dans l'écran de verre de 1 centimètre d'épaisseur. En opérant avec le spectre, comme pour les écrans précédents, on voit, *fig.* 14, que cette substance laisse passer la partie AC rouge du spectre lumineux; il y a une interruption de C entre D et E, au commencement du vert, puis on voit la partie lumineuse, depuis cette limite jusqu'en H, qui ne paraît que peu affaiblie.

Quand on reçoit ce spectre sur l'iodure d'argent, voici ce qu'on observe. D'abord, si l'exposition ne dure que plusieurs minutes, on voit une action depuis F jusqu'au delà de H, correspondant aux rayons les plus réfrangibles; en-

suite, si l'action dure plus longtemps, on observe une coloration depuis F jusqu'entre D et E, là où les rayons lumineux diminuent d'intensité, et ensuite une action de C en A correspondante à la partie lumineuse AC.

Avec cette substance, les rayons qui opèrent la décomposition de l'iodure éprouvent donc encore la même absorption que les rayons lumineux de même réfrangibilité.

Je n'ai choisi cette substance et la précédente que parce que M. Draper (1), en les employant, a annoncé des résultats bien différents des précédents. Ainsi, il dit qu'avec le tournesol, le spectre ne donne que la partie rouge et jaune qui est privée d'action chimique, tandis que l'on voit une action chimique correspondante au rayon violet qui est absorbé. Si M. Draper avait impressionné avant son iodure et eût laissé la plaque dans le spectre pendant une ou plusieurs heures, suivant l'intensité de ce spectre, il aurait eu une réaction dans les rayons rouges et jaunes.

Il résulte des faits que je viens de citer, si l'on fait attention à ce que j'ai dit au commencement du paragraphe, que la substance a fait éprouver une absorption égale aux rayons lumineux violets et aux rayons chimiques de même réfrangibilité. Mais comme l'intensité des premiers est très-petite vers cette limite, tandis que celle des autres est à son maximum, il s'ensuit que l'on a encore une action chimique sensible, tandis que la lumière est trop faible pour impressionner la rétine. On voit donc que l'on doit admettre la dépendance mutuelle de ces radiations, comme le prouvent toutes les recherches que j'ai faites sur ce sujet.

Dans le Mémoire cité plus haut, M. Draper dit aussi qu'un écran de bichromate de potasse laisse passer la partie rouge et orangée, sans qu'il y ait action chimique dans cette portion du spectre. Or, cette solution laisse éminemment passer les rayons continuateurs, et en se servant

(1) *Bibliothèque universelle de Genève,* juin 1843, pages 155 et suiv.

d'iodure impressionné, après une exposition, dont la durée varie avec l'intensité du spectre, il eût reconnu une action dans la partie rouge et orangée. M. Draper n'a donc jamais vu la différence qu'il y a entre le mode d'action des rayons les plus réfrangibles et les moins réfrangibles du spectre sur les sels d'argent?

Verre bleu.

Les verres colorés qui paraissent bleu d'azur par transmission agissent d'une manière curieuse sur le spectre solaire. Ceux qui sont très-foncés ne partagent en général le spectre lumineux qu'en deux parties. D'abord, on voit la partie AC, *fig.* 15, rouge, puis un intervalle obscur CA, et ensuite la partie bleue, indigo, violette, qui paraît passer presque sans absorption. Si le verre est assez clair, comme un de ceux dont j'ai fait usage, on voit d'abord la partie AC lumineuse rouge assez intense, qui indique que les rayons rouges passent presque sans absorption; ensuite un espace qui s'étend de D au milieu de DE et qui est jaune, mais moins lumineux que le jaune prismatique. Ainsi cette partie éprouve une absorption partielle. L'intervalle entre ces deux portions prismatiques éclairées est plus obscure; mais au milieu, entre C et D, on voit une faible teinte orangée. En E on aperçoit une partie lumineuse EH, qui commence à la fin du vert et finit à la limite extrême ordinaire du violet. Ainsi il y a quatre parties lumineuses, séparées par trois grandes bandes obscures.

Quand on fait agir ce spectre sur l'iodure d'argent, on voit d'abord une action de N en F. Si l'iodure a été impressionné, au bout d'une heure et demie d'action, nous avons vu, outre l'action dans les rayons les plus réfrangibles, une action de F en E, et une autre de C en A correspondant à la partie lumineuse. Mais l'intervalle CE sur la plaque était resté net, car l'intensité des rayons jaunes ne paraît pas dépasser celle de AC; et pour que cela soit, il faut que

vers D les rayons aient éprouvé une absorption assez forte, comme on peut le voir en examinant la *fig.* 2. Mais au bout de trois heures et demie d'action sur la plaque, nous avons vu une impression correspondante à la partie jaune vers D. Ainsi, les trois parties les plus lumineuses avaient leurs correspondantes exactement dans le spectre chimique. Il est probable qu'une action d'une journée aurait donné indice de la bande orangée. Mais l'expérience ne serait pas très-nette, en ce qu'on distingue difficilement cette partie du spectre de la lumière diffuse qui l'environne et qui impressionne aussi la plaque à la longue.

En général, j'ai trouvé, en faisant usage de verres colorés, que lorsqu'une substance agissait par absorption sur une portion du spectre lumineux, il agissait aussi de la même manière sur la portion de même réfrangibilité du spectre chimique qui influence une substance sensible. Les différences que l'on semble voir au premier abord ne proviennent que de ce que l'on n'a pas égard à l'intensité relative d'action de ces parties des deux spectres, par rapport à leur maxima et à l'étendue des spectres actifs. Si l'on y a égard, comme je l'ai indiqué dans ce paragraphe, on verra qu'il y a dépendance mutuelle entre les rayons lumineux et les rayons qui agissent non-seulement sur l'iodure d'argent, mais encore sur les autres substances chimiques impressionnables.

§ VII. — *Absorption des rayons chimiques. — Lois générales.*

Il est une question de la plus haute importance, c'est de savoir si les phénomènes chimiques que produit la lumière sont le résultat de l'action de rayons obscurs mêlés à la lumière, ou s'ils sont dus à l'action de la lumière solaire elle même, c'est-à-dire si ces rayonnements sont indépendants l'un de l'autre; mais toutes les expériences que j'ai faites tendent, au contraire, à montrer leur dépendance mutuelle

et à prouver que les réactions chimiques et les phénomènes de lumière sont engendrés par un seul et même rayonnement, dont les effets se modifient suivant la nature du corps sur lequel il agit.

En effet, les rayons chimiques se réfléchissent, se réfractent comme les rayons lumineux de même réfrangibilité; ils jouissent des mêmes lois physiques, comme les expériences de plusieurs physiciens l'ont démontré.

Là où le spectre lumineux est interrompu par des stries noires ou par les raies, les spectres chimiques sont aussi interrompus.

Toutes les substances qui agissent par absorption sur les rayons lumineux agissent aussi par absorption sur les rayons chimiques de même réfrangibilité. Ainsi on voit que ces rayons se comportent toujours de la même manière.

Après avoir rappelé les expériences que j'ai faites sur l'action chimique de la lumière, il me reste à examiner ce que deviennent les rayons chimiques une fois qu'ils ont agi sur les corps. Cette question est en dehors de toute théorie sur la nature de la lumière.

Au premier abord, d'après l'hypothèse que nous avons faite de l'analyse des rayonnements chimiques et lumineux, il est naturel de supposer que les rayons chimiques, de même que les rayons lumineux, une fois qu'ils ont agi, sont absorbés et détruits. Plusieurs physiciens se sont déjà occupés de cette question; mais ils n'ont opéré que sur l'iodure d'argent déposé sur des plaques de plaqué, à la manière de M. Daguerre, et en faisant tomber obliquement sur une surface iodurée; le rayon réfléchi était ou n'était pas actif.

M. Draper a dit que tous les rayons incidents étaient absorbés, tandis que M. Ascherson a nié le fait, et a trouvé que la plaque iodurée à différents degrés n'absorbait pas tous les rayons chimiques incidents.

Mais ces expériences ne peuvent ni prouver ni infirmer

l'hypothèse de l'absorption des rayons chimiques; car l'iodure d'argent déposé sur une plaque métallique est transparent, de sorte qu'une portion des rayons incidents traversent la couche d'iodure sans altération, se réfléchissent sur la surface d'argent, puis ressortent par la couche d'iodure, et doivent produire un effet chimique aprés leur réflexion. De plus, il y a des rayons réfléchis à la surface même de séparation de l'air et de l'iodure.

J'ai essayé d'opérer non pas avec l'iodure préparé de cette manière, mais avec celui que l'on obtient sur papier par double décomposition. Les résultats n'ont pas été non plus très-satisfaisants; car, si dans ce cas on n'a plus de rayons réfléchis régulièrement, on a des rayons réfléchis irrégulièrement, et il peut se faire qu'il y ait ainsi une diffusion de rayons incidents qui empêche que tous les rayons qui doivent agir chimiquement soient absorbés.

Voici le procédé que j'ai employé, et qui ne m'a pas donné de résultats positifs. J'ai projeté obliquement sur une feuille de papier enduite d'iodure d'argent, un spectre solaire d'une longueur de près de 8 centimètres, et à quelques centimètres en avant du papier j'ai placé une lentille de 5 à 6 centimètres de foyer, parallèlement à la feuille de papier.

En plaçant un écran blanc quelque part au delà du foyer de cette lentille, on voit une image du spectre que l'on peut recevoir sur une surface quelconque; en employant une plaque iodurée ou un papier semblable à celui qui reçoit le premier spectre, on voit toujours une impression dans le second spectre, à peu près à la place où sont les rayons chimiques qui agissent sur cette substance. Ainsi, de même que la lumière n'est pas absorbée, tous les rayons chimiques ne sont pas absorbés; mais une partie est diffusée, et cette partie suffit pour donner des rayons ayant encore un pouvoir chimique sensible.

J'ai essayé de faire usage de deux substances différentes déposées sur les surfaces qui recevaient les deux spectres;

mais j'ai toujours trouvé une action chimique dans les portions de ces spectres où sont habituellement placés les rayons qui impressionnent ces substances; de sorte qu'on ne peut démontrer rigoureusement que les rayons chimiques actifs soient absorbés par les corps, car les rayons réfléchis qui agissent après avoir frappé ces corps, impressionnent les nouvelles substances sensibles et empêchent de vérifier cette hypothèse.

Mais, malgré cela, je crois que cette absorption existe, et que les rayons chimiques se comportent encore dans cette circonstance comme les rayons lumineux.

CHAPITRE II.

De la phosphorescence.

Dans le Mémoire que j'ai déjà cité (Constitution du Spectre solaire, *Bibl. univ. de Genève,* août 1842), j'ai traité avec assez de développements l'action du spectre solaire sur différentes matières qui deviennent phosphorescentes après leur exposition à la lumière, et qu'on a nommées *phosphores artificiels*. J'ai montré qu'en faisant usage des phosphores de Canton et de Bologne (sulfures de calcium et de barium), on obtenait dans le spectre des résultats différents, mais qu'il y avait au moins deux sortes de phénomènes : d'abord, que la partie la plus réfrangible du spectre, depuis H à peu près jusqu'en P, donnait une phosphorescence très-vive aux phosphores, tandis que la partie la moins réfrangible, de H jusqu'au delà de A, éteignait au contraire la phosphorescence produite.

J'ai montré aussi l'existence, dans les rayons phosphorogéniques, des raies obscures, qui sont identiques à celles que l'on observe dans la lumière et les spectres chimiques. Je ne reviendrai sur ce sujet que pour rappeler les résultats obtenus, et montrer comment tout ce que j'ai dit sur l'action chimique de la lumière peut s'appliquer aux rayons phosphorogéniques. Je le ferai succinctement; car, sans

cela, il faudrait répéter mot pour mot tout ce que l'on observe dans l'action chimique de la lumière. Les deux substances phosphorescentes qui ont été employées sont les sulfures de calcium et de barium, préparés comme il a été indiqué dans le Mémoire cité précédemment.

Pour faire commodément les expériences dont je vais rapporter les résultats, on commence par réduire en poudre le sulfure dont on veut faire usage, le sulfure de calcium, par exemple; puis on met une couche de gomme arabique sur une feuille de papier tendue dans un cadre de bois, et l'on saupoudre sur ce papier du sulfure pulvérisé. Quand il est sec, on a une surface également phosphorescente dans tous les points. Ce papier étant ainsi préparé, on le place, comme dans l'appareil de la *fig.* 20, au foyer de la lentille qui donne, par projection, le spectre solaire avec toutes ses raies. Faisons abstraction des raies pour le moment. Si, pendant que la surface enduite de sulfure de calcium est soumise à l'action du spectre solaire, on tient les yeux fermés, et qu'ensuite ayant fermé l'ouverture du volet, on regarde la surface, on voit deux bandes lumineuses $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, *fig.* 23, séparées par un intervalle peu éclairé. La partie du spectre qui donne la phosphorescence au sulfure de calcium s'étend donc de G en Z au delà de P, *fig.* 22, et il y a deux maxima d'action, l'un entre G et H, mais plus près de H, et l'autre en O.

Dans la partie supérieure de la *fig.* 23, qui représente cet effet, les parties qui deviennent phosphorescentes sont blanches, et celles qui restent obscures sont dessinées en noir. On voit que ce sont, pour ainsi dire, deux spectres phosphorogéniques. Mais ce n'est pas tout : si on laisse continuer l'action pendant un certain temps, un quart d'heure par exemple, la lumière diffuse qui accompagne le spectre impressionne presque partout le reste de la surface, de sorte qu'en fermant de nouveau l'ouverture du volet, on voit toute la surface à peu près lumineuse, les parties $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ étant

peu éclairées; mais ce qu'il y a de remarquable, c'est que l'espace compris depuis la raie G jusqu'au delà de A est complétement obscur.

La partie inférieure de la *fig.* 23 représente l'effet produit. Cette expérience indique donc, dans cette partie du spectre, l'existence de rayons qui agissent en sens inverse des rayons phosphorogéniques, c'est-à-dire qui détruisent la phosphorescence, rayons dont une expérience de Seebeck avait annoncé l'existence.

Je suis parvenu à mettre ce fait hors de doute à l'aide des expériences suivantes :

Avant d'exposer la surface phosphorescente à l'action du spectre, on l'expose pendant quelques secondes aux rayons solaires, ou à la lumière diffuse; cette surface est alors lumineuse dans toute son étendue ; mais en projetant le spectre pendant plusieurs secondes, refermant l'ouverture du volet, puis regardant de nouveau la surface, on voit qu'elle est restée lumineuse, à l'exception de la partie $\mu\nu$, qui est devenue complétement obscure, et des deux parties $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, qui ont augmenté d'intensité. Cette partie $\mu\nu$ contient donc des rayons qui agissent en sens inverse des autres et qui détruisent la phosphorescence. En outre, si l'on vient à élever la température de cette surface, en chauffant le papier avec une lampe à alcool, toutes les parties antérieurement brillantes acquièrent, par l'élévation de température, une phosphorescence excessivement vive, tandis que la partie $\mu\nu$ reste complétement obscure. Ainsi, les rayons compris dans cette dernière partie du spectre agissent non-seulement pour enlever aux molécules leur phosphorescence, mais encore ils détruisent complétement cette faculté; de sorte que, par l'élévation de température, les parties frappées par ces rayons ne sont plus phosphorescentes. Ces rayons, pour le sulfure de calcium dans leur plus grande réfrangibilité, commencent entre G et H, mais plus près de G, et s'étendent jusqu'en ν, au delà de A.

J'ai examiné de même l'action du spectre sur le sulfure de barium (phosphore de Bologne). En préparant un papier avec de la poudre de cette substance, et le plaçant, comme le précédent, dans le spectre, on voit bientôt la partie $\alpha 6$, *fig.* 24, devenir lumineuse; mais il n'y a qu'un seul maximum situé entre les raies I et M. Les limites de ce spectre de rayons phosphorogéniques sont, d'une part, vers G; de l'autre, vers P. Ainsi toute la partie phosphorogénique est plus près de A, pour ce phosphore, que pour le précédent.

Si de plus, avant l'expérience, on impressionne toute la surface, et qu'ensuite on la soumette à l'action du spectre, on reconnaît, de même que pour le sulfure de calcium, qu'il y a un espace qui s'éclaircit depuis μ jusqu'en ν, *fig.* 24. Cette partie contient donc des rayons qui détruisent la phosphorescence; ils s'étendent presque aussi loin que ceux qui agissent sur le sulfure de calcium, et leurs effets sont les mêmes sur les deux sulfures.

Il est probable qu'avec d'autres phosphores on trouverait des rayons actifs de réfrangibilité différente; mais on aurait toujours les deux genres de phénomènes, rayons qui produisent et rayons qui détruisent la phosphorescence.

Une fois la position des rayons connue, il faut examiner l'action des différents écrans incolores sur ces rayons, comme pour les rayons chimiques. Supposons que l'on prenne pour substance impressionnable le sulfure de calcium.

On se sert de l'appareil déjà décrit, et qui est représenté *fig.* 20; seulement, au lieu de recevoir les deux spectres bc, $b'c'$ sur une surface enduite d'une matière chimique sensible, on les reçoit sur une surface enduite de sulfure de calcium phosphorescent. On met en a l'écran de flint plein d'un des liquides incolores qui ont déjà servi dans les expériences sur les rayons chimiques.

Si l'on emploie de l'eau, de l'alcool, etc., on n'aperçoit, après avoir laissé les spectres agir pendant quelque

temps sur la surface et avoir fermé le volet, aucune différence entre l'éclat des parties phosphorescentes des deux spectres bc, $b'c'$, ce qui indique que ces liquides n'exercent aucune action sur les rayons phosphorogéniques.

Si l'on fait usage

d'essence de térébenthine,
d'huile de naphte, etc.,

on voit alors dans le spectre formé par les rayons qui ont traversé l'essence, que la partie $\alpha 6$, *fig.* 23, la plus réfrangible des rayons phosphorogéniques qui influencent le sulfure de calcium, est presque éteinte, tandis que $\gamma\delta$ est aussi brillante que dans le spectre type.

Enfin, avec

la créosote,
l'essence d'amandes amères,
le sulfate acide de quinine,
la dichroïte,

on ne voit que la partie $\gamma\delta$ du spectre phosphorogénique; encore, du côté de γ, les rayons sont-ils un peu absorbés.

Dans tous les cas, la partie $\mu\nu$, qui renferme des rayons qui détruisent la phosphorescence, passe sans altération.

On voit donc qu'il y a de même solidarité entre les rayonnements chimiques et phosphorogéniques, comme entre ceux-ci et le rayonnement lumineux, c'est-à-dire que les liquides et les solides incolores qui exercent une action absorbante sur les rayons chimiques d'une réfrangibilité plus grande que H, absorbent de la même manière les rayons phosphorogéniques de même réfrangibilité.

J'ai répété sur les deux phosphores, en faisant usage de prismes de différente nature et d'écrans colorés, toutes les expériences que j'ai faites sur les substances chimiques sensibles. J'ai constamment trouvé des résultats analogues, qui montrent la dépendance mutuelle qui lie les effets lumineux, chimiques et phosphorogéniques.

Ainsi, dans ces expériences, partout où une substance a

agi par absorption sur un des trois rayonnements, les parties de même réfrangibilité des deux autres rayonnements ont subi la même absorption.

Il est une expérience très-frappante qui vient à l'appui de ce que je viens de dire, et qui vient confirmer ma réponse à M. Matteucci, lorsque ce physicien prétendait que l'essence de térébenthine et l'huile douce de vin arrêtaient complétement les rayons phosphorogéniques.

M. Matteucci, après avoir remarqué que des coquilles phosphorescentes, placées à l'air libre sous un écran d'un de ces liquides, brillaient peu ou pas du tout, en avait conclu que les rayonnements lumineux et phosphorogéniques étaient dissemblables, puisque, disait-il, l'essence, étant transparente, laissait passer tous les rayons lumineux de diverse réfrangibilité, tandis qu'elle interceptait les rayons phosphorogéniques. Mais ce n'était qu'une illusion; et, en effet, j'avais déjà répondu à priori, sans faire d'expériences, que, puisque dans la lumière solaire il existait des rayons qui éteignaient la phosphorescence et d'autres qui l'excitaient, si l'on exposait sous un écran, à la lumière, des phosphores, et que la somme des rayons actifs qui traversent cet écran et qui détruisent la phosphorescence fût au moins et même plus grande que celle des rayons qui l'excitent, alors on ne verrait aucun effet de phophorescence, quoiqu'il passât cependant des rayons à travers l'écran.

Eh bien, c'est justement ce qui arrive : si on prend, par exemple, un écran d'essence d'amandes amères, de créosote, ou mieux d'une solution de sulfate acide de quinine, et que l'on mette sous cet écran, à la lumière diffuse, une feuille de papier enduite de phosphore de Canton, ce papier, une fois rentré dans l'obscurité, ne sera pas lumineux, et même si on l'expose auparavant à la lumière, et qu'on le soumette ensuite de nouveau sous cet écran au rayonnement, on verra sa clarté s'éteindre tout à coup quand on le rentrera dans l'obscurité. On voit donc d'abord que cet écran

laisse au moins passer des rayons qui détruisent la phosphorescence.

Mais vient-on à mettre, *fig.* 20, l'écran devant le faisceau S*aa'*, et reçoit-on le spectre sur le papier sensible phosphorescent, on voit la partie δH, *fig.* 23, devenir lumineuse, et $\mu\nu$ rester très-obscure. Cet écran laisse donc passer des rayons phosphorogéniques, et il ne produit pas d'effet à la lumière diffuse, parce que les rayons μ, ν, passant librement, agissent en sens inverse, et que leur action l'emporte sur celle des rayons qui excitent la phosphorescence.

Ainsi s'expliquent facilement les effets des écrans transparents sur les phénomènes de phosphorescence.

On rend compte aussi avec facilité de l'action des verres à vitre comme écrans transparents. Puisqu'ils arrêtent en grande partie $\alpha\delta$, *fig.* 23, ils doivent donc diminuer de beaucoup la phosphorescence des matières exposées à la lumière diffuse sous son influence; mais, en prolongeant la durée de l'exposition, on parvient à peu près à la même phosphorescence qu'à ciel découvert.

Si l'on emploie d'autres écrans, tels que des verres colorés, etc., et qu'on cherche dans le spectre lumineux les parties absorbées par ces écrans, on reconnaît que toujours les parties de même réfrangibilité du rayonnement phosphorogénique et lumineux éprouvent une absorption analogue. Lorsqu'on veut donc connaître l'action d'une substance comme écran sur une matière impressionnable phosphorescente, il faut toujours étudier, à l'aide de l'appareil, *fig.* 20, l'action de cet écran sur les rayons de différente réfrangibilité, mais en ayant soin de modifier l'intensité du spectre suivant la sensibilité de la matière.

Un fait que j'ai souvent observé dans le cours de ces expériences, c'est que, lorsque le spectre solaire frappe une substance telle que le sulfure de calcium phosphorescent, pendant son action le papier sur lequel est déposée cette

substance paraît lumineux non-seulement de A en H, mais encore jusqu'en P; de sorte qu'on peut voir toutes les raies du spectre de A en P dessinées par projection. Il peut se faire que cet effet provienne de ce que, sous l'influence immédiate des rayons situés au delà de H, le sulfure est tellement phosphorescent, qu'il brille de manière à faire croire que le papier est éclairé en cet endroit par des rayons lumineux.

Les expériences que j'ai tentées pour reconnaître si les rayons phosphorogéniques, comme les rayons chimiques, sont absorbés après avoir agi, ont été infructueuses, quoique je ne doute pas de cette absorption; mais il est probable que les effets de diffusion empêchent de démontrer expérimentalement ce principe.

Le peu de résultats que je viens de rapporter sur les phénomènes de phosphorescence suffisent pour montrer la dépendance de ces phénomènes avec les effets lumineux et l'action chimique de la lumière.

Je crois qu'on peut conclure de l'ensemble des faits que j'ai réunis dans ce travail, que les phénomènes lumineux, chimiques et phosphorogéniques proviennent d'un seul et même agent dont l'action est modifiée suivant la nature de la matière sensible exposée à son influence et le genre de modification dont cette substance est susceptible.

D'après cette hypothèse, les divers effets que l'on observe dans cette foule de phénomènes remarquables auxquels donne naissance l'action des rayons solaires ne proviennent donc que de la différence qui existe entre les matières sensibles, et non de la modification de l'agent producteur. Tous les faits connus jusqu'ici viennent à l'appui de cette manière de voir. Ces différences entre les corps impressionnables sont telles, que, sur la rétine, la sensation lumineuse n'est que de peu de durée ; sur une matière chimiquement sensible, les rayons solaires détruisent l'équilibre des parti-

cules, de manière à donner lieu à un nouvel arrangement moléculaire, et, sur une substance phosphorescente, les rayons n'agissent qu'en troublant momentanément l'équilibre des molécules, et par conséquent leur état électrique qui se rétablit petit à petit en donnant lieu à une émission de lumière.

Dans le courant de ce Mémoire, j'ai employé les noms de rayons lumineux, chimiques et phosphorogéniques pour désigner, dans chaque cas, la portion des rayons solaires qui agit pour produire, en particulier, les effets lumineux, chimiques et phosphorogéniques; mais cela est sans préjudice de l'opinion que je viens d'émettre touchant l'existence d'un seul et même rayonnement. J'ai même dû d'abord supposer ces rayonnements, des agents distincts, afin de montrer leur dépendance mutuelle, et d'arriver ensuite à la conclusion que je viens d'énoncer. On peut donc, pour simplifier la description des phénomènes, continuer à se servir de ces noms, rayons lumineux, chimiques, phosphorogéniques, sans attacher plus d'importance qu'il n'en faut aux mots qui désignent des parties différentes d'un même agent.

RECHERCHES SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES;

PAR M. V. REGNAULT.

TROISIÈME MÉMOIRE.

Les recherches qui font le sujet de ce Mémoire sont, pour la plupart, assez anciennes; j'ai différé longtemps à les publier parce qu'elles ne m'ont pas donné tous les résultats que j'en attendais. Je pense cependant qu'elles pourront être de quelque utilité à la science, en fournissant des données nouvelles pour apprécier les méthodes qui ont été proposées pour déterminer expérimentalement la capacité

calorifique des corps, et elles éviteront peut-être une grande perte de temps aux physiciens qui voudront s'occuper du même sujet.

Ce Mémoire sera divisé en deux parties : dans la première je donnerai les expériences faites sur quelques liquides isomères, et celles que j'ai entreprises dans le but de rechercher si la chaleur spécifique est modifiée d'une manière sensible par la trempe dans les corps qui éprouvent, par cette opération, un changement notable dans leurs propriétés physiques. La seconde partie du Mémoire renfermera les expériences que j'ai faites par la méthode du refroidissement.

PREMIÈRE PARTIE.

Chaleurs spécifiques de quelques liquides isomères de l'essence de térébenthine.

Ces expériences ont été faites en suivant les procédés décrits dans mes deux premiers Mémoires (*Annales de Chimie et de Physique,* t. LXXIII, 2e série, et t. I, 3e série). Les liquides étaient placés dans des tubes de verre fermés à la lampe et dont on connaissait le poids : ces tubes étaient disposés dans une petite corbeille en fil de laiton ; on les lestait avec quelques rondelles de plomb, afin que le système fût plus lourd que l'eau qu'il déplaçait dans le vase réfrigérant.

Les substances que j'ai employées présentaient des garanties de pureté, elles m'ont été prêtées par des chimistes occupés de leur étude. Ces substances sont : l'essence de térébenthine et les produits modifiés qui ont été obtenus par M. Deville, savoir, le térébène, le térébilène et le camphilène, les essences de citron, d'orange, de genièvre, enfin le pétrolène de M. Boussingault. Le tableau n° I (page 342) renferme les résultats obtenus dans ces expériences ; on a conservé les mêmes notations que dans les deux premiers Mémoires (*Annales de Chimie et de Physique,* t. LXXIII, 2e série, p. 33).

Remarquons d'abord que la chaleur spécifique de l'essence de térébenthine, trouvée dans ces expériences, est beaucoup plus forte que celle qui a été obtenue dans les premières (*Ann. de Chimie et de Phys.*, t. LXXIII, 2ᵉ série, p. 35). Cela tient à ce que le nombre 0,4672 exprime la chaleur spécifique moyenne de l'essence de térébenthine entre 100 degrés et la température à laquelle l'essence descend dans le vase réfrigérant; tandis que le nombre 0,426 se rapporte à la quantité de chaleur prise par l'essence pour élever sa température, depuis celle qu'elle possède immédiatement avant l'immersion du corps chauffé, jusqu'à la température qu'elle prend après l'immersion. En d'autres termes, le nombre 0,4672 est la chaleur spécifique moyenne de l'essence de 100 à 15 degrés environ, tandis que le nombre 0,426 est la chaleur spécifique moyenne de 15 à 20 degrés.

Nous voyons par là que la chaleur spécifique de l'essence de térébenthine croît rapidement avec la température. Un accroissement semblable avait déjà été signalé par Dulong et Petit sur quelques métaux (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VII, 2ᵉ série, p. 142), mais il est beaucoup plus faible pour ces corps et il ne se manifeste d'une manière sensible que pour de grandes différences de température. Il est probable que l'accroissement de la chaleur spécifique des corps avec la température est en rapport avec l'accroissement que subit leur dilatation dans les mêmes circonstances, et que la plus grande partie, et peut-être la totalité de cet accroissement, doit être attribuée à la chaleur latente absorbée par l'augmentation de la dilatation. Pour l'essence de térébenthine, la variation de la chaleur spécifique avec la température est tellement considérable, qu'elle devient sensible, même pour de très-petites variations de température, comme celles qui se sont présentées dans les expériences (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, 2ᵉ série, p. 35). On voit, en effet, dans ces expériences que la cha-

leur spécifique trouvée est d'autant plus grande, que la température finale θ est plus élevée.

Il est très-important d'avoir égard à cette grande variation de la chaleur spécifique des liquides très-dilatables, lorsqu'on s'occupe de la détermination de leur chaleur latente de vaporisation. On a besoin de connaître, dans ce cas, la chaleur spécifique de la substance liquide, depuis la température à laquelle la condensation des vapeurs a lieu, jusqu'à la température à laquelle elle descend dans le vase réfrigérant. On commettrait une erreur très-grave, si l'on admettait dans le calcul, ainsi que plusieurs physiciens l'ont fait, la capacité calorifique du liquide, telle qu'elle a été trouvée entre des limites de température beaucoup plus basses.

Les hydrogènes carbonés isomères sur lesquels j'ai expérimenté sont très-différents sous le rapport de leur température d'ébullition et de la densité de leurs vapeurs; les densités de ces mêmes corps à l'état liquide diffèrent au contraire très-peu. Nous voyons, dans le tableau I, que la térébenthine et ses modifications (le térébène, le térébilène et le camphilène) ont sensiblement la même chaleur spécifique; tandis que les essences de citron, d'orange et de genièvre ont des chaleurs spécifiques un peu plus fortes.

Chaleur spécifique de quelques corps avant et après la trempe.

Acier. — Un barreau d'acier fondu a été coupé en seize fragments. On a pris au hasard huit de ces fragments que l'on a conservés comme *acier doux;* les huit autres ont été trempés très-dur et ont donné l'échantillon *d'acier trempé.* Les fragments ont été décapés à leur surface avec du papier à l'émeri. On a trouvé pour la densité, à la température de 14 degrés :

de l'acier trempé......	7,79[illegible]2
de l'acier doux........	7,8609

Métal des cymbales. — Ce métal provenait d'une cym-

bale préparée par le procédé de M. d'Arcet, avec un alliage de 80 cuivre et 20 d'étain.

On a trouvé pour la densité du métal aigre, 8,5797; densité du métal adouci par la trempe, 8,6343.

Le métal a donc augmenté de densité par la trempe, c'est le contraire de ce qui se présente avec l'acier; mais on sait aussi que ces deux métaux acquièrent par la trempe des propriétés physiques opposées.

Cependant, comme ce résultat m'avait surpris, j'ai fait les expériences suivantes :

Le même morceau d'alliage chauffé au rouge dans du charbon a été trempé une seconde fois, après quoi sa densité a été trouvée égale à 8,6383.

Chauffé de nouveau dans du charbon et abandonné à un refroidissement lent, la densité du métal recuit est devenue 8,6214.

Enfin, après une nouvelle trempe, la densité a été trouvée égale à 8,6438.

Il est possible que l'alliage éprouve une espèce de liquation pendant ces chauffes successives.

Larmes bataviques. — Ces larmes ont été préparées avec du verre à bouteilles, elles étaient extrêmement aigres. La moitié de ces larmes ont été placées pendant deux heures dans un four à recuire le verre, où elles ont perdu complétement leur trempe. On n'a pas pu prendre la densité du verre dans ces deux états, parce que toutes les larmes renfermaient des bulles d'air.

Les résultats des expériences faites sur ces matières sont consignés dans le tableau n° II (page 343). On y voit que les chaleurs spécifiques ne présentent dans ces deux états que des différences très-faibles, qui sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'observation.

Chaleur spécifique du soufre dans divers états.

La chaleur spécifique du soufre varie d'une manière très-notable dans ses divers états; celle du soufre cristallisé na-

turel est plus faible que celle du soufre que l'on a fait cristalliser par voie de fusion. On sait que dans ces deux cas le soufre présente des formes cristallines incompatibles, mais que le soufre cristallisé par voie de fusion tend à reprendre, à la température ordinaire, la forme cristalline du soufre naturel. Sa chaleur spécifique subit alors une modification correspondante; on reconnaît qu'elle diminue avec le temps et qu'elle finit par être égale à celle du soufre naturel. Ce fait se trouve clairement établi par les expériences rapportées dans le tableau n° III (page 344). Il est difficile de déterminer la chaleur spécifique du soufre cristallisé par voie de fusion, parce que ce corps éprouve dans l'étuve une transformation plus ou moins complète. Aussi n'obtient-on pas les mêmes nombres dans plusieurs expériences consécutives. Celles qui ont été rapportées dans mon premier Mémoire (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, p. 50) ont donné des chaleurs spécifiques plus fortes et ont présenté cette circonstance particulière, que le maximum de température demandait beaucoup de temps pour s'établir après l'immersion du corps chauffé dans le vase réfrigérant. On ne reconnaît rien de semblable avec le soufre naturel et avec le soufre fondu depuis longtemps.

DEUXIÈME PARTIE.

Recherches par la méthode du refroidissement.

La méthode des mélanges ne se prête d'une manière commode et sûre à la détermination des chaleurs spécifiques des corps, que lorsque ceux-ci peuvent être obtenus en quantité un peu considérable et sous la forme de fragments. Lorsque les substances sont pulvérulentes, il se présente des causes d'erreur qui diminuent la précision des résultats. La chaleur spécifique des liquides peut être déterminée très-exactement au moyen de cette méthode, lorsque les liquides ne sont pas très-volatils, soit en plaçant le liquide dans des tubes de verre que l'on ferme à la lampe et sur lesquels on

opère ensuite comme sur un corps en fragments, soit en mettant le liquide froid dans le vase réfrigérant et cherchant l'élévation de température qu'il subit par l'immersion d'un corps, chauffé dans l'étuve à un degré déterminé. Une expérience toute semblable, faite sur de l'eau placée dans le vase, sert de terme de comparaison. Mais si le liquide est très-volatil, la dernière manière d'opérer ne peut plus être employée, parce qu'il y a un refroidissement considérable produit par la volatilisation du liquide pendant l'expérience; la correction à apporter à l'élévation de température observée est alors considérable, et par suite plus incertaine. Le corps échauffé que l'on plonge dans le liquide ne peut pas être porté à une température supérieure à l'ébullition du liquide, car sans cela il y aurait formation subite, au moment de l'immersion, d'une quantité notable de vapeurs qui troublerait l'expérience. On peut encore employer, dans ce cas, la première manière d'opérer; mais le liquide ne devant pas être porté à une température supérieure à son ébullition, on ne peut plus, dans un grand nombre de cas, employer l'étuve à vapeur d'eau, et l'expérience devient plus difficile.

La méthode des mélanges ne peut souvent pas être employée, quand il s'agit de constater si une même substance conserve la même chaleur spécifique, lorsqu'elle se présente sous deux états cristallographiques différents, et que le passage de l'un de ces états à l'autre ne dépend que d'une différence assez faible dans la température. Le séjour prolongé du corps dans un espace chauffé à 100 degrés, c'est-à-dire à une température voisine de celle à laquelle la transformation cristallographique a lieu, produit ordinairement une transformation partielle, et l'expérience n'est plus faite dans les conditions désirées.

On voit par là, que la méthode des mélanges est loin de pouvoir s'appliquer avec le même degré d'exactitude à toutes les espèces de corps, et qu'elle se trouve complétement en

défaut dans des cas où la détermination de la chaleur spécifique présenterait un intérêt tout particulier.

La méthode du refroidissement, telle qu'elle a été perfectionnée par Dulong et Petit, présente de grands avantages sous le rapport de la généralité de son application. Ainsi elle n'exige qu'une très-petite quantité de matière; elle peut, par conséquent, s'appliquer aux substances très-rares, et les matières peuvent être plus facilement obtenues à un grand état de pureté. La substance doit être pulvérulente; or tous les corps solides peuvent aisément être mis sous cette forme. La matière n'a besoin d'être chauffée qu'à une température peu élevée et dans un appareil qui peut être hermétiquement fermé; ainsi, la volatilité des matières n'apporte pas ici d'inconvénient. Enfin, les chaleurs spécifiques des corps sont déterminées rigoureusement entre les mêmes limites de température, ce qui les rend plus comparables.

Mais la méthode du refroidissement repose sur des principes très-contestables; j'ai suffisamment développé dans mon premier travail (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 14) les principales objections que l'on peut faire contre ces principes. Cependant, comme cette méthode serait extrêmement précieuse, si elle donnait des résultats exacts, et permettrait de traiter des questions très-importantes qui sont tout à fait inabordables par la méthode des mélanges, et que d'ailleurs elle a été proposée et défendue par des physiciens du plus grand mérite, j'ai cru utile de la soumettre à une étude attentive et je me suis livré, à plusieurs reprises, à des expériences nombreuses, afin de décider si cette méthode est réellement applicable. Je ne décrirai pas ici les tâtonnements de toutes espèces, les changements apportés successivement aux appareils dans le but d'obvier à telle ou telle cause d'erreur que j'avais cru reconnaître. Ces détails seraient longs et fastidieux. Je décrirai tout de suite l'appareil auquel je me suis arrêté pour les expériences sur les substances solides.

Le petit vase dans lequel je place les substances pulvé-

rulentes est en argent doré d'un très-beau poli : il a la forme d'un cylindre de 25 millimètres de hauteur et de 15 millimètres de diamètre ; on lui a donné la forme cylindrique afin de pouvoir tasser la poudre. Un petit thermomètre à mercure, à réservoir cylindrique, est mastiqué dans la petite tubulure adaptée sur la base supérieure du cylindre, de telle sorte que son réservoir soit maintenu invariablement dans l'axe. La base inférieure du cylindre s'enlève, on introduit la poudre que l'on peut tasser à volonté, puis on replace le fond du vase de façon à ce qu'il s'applique exactement sur la surface aplanie de la matière pulvérulente. La *fig.* 1, *Pl. IV*, représente ce petit vase avec ses dimensions véritables.

L'enceinte dans laquelle s'opère le refroidissement, *fig.* 2, se compose d'un vase cylindrique en laiton, noirci intérieurement au noir de fumée. Au commencement du col de ce vase se trouve un petit rebord *aa* sur lequel vient reposer un disque *bb* mastiqué sur la tige du thermomètre ; le petit cylindre doré se trouve ainsi toujours exactement au centre du vase de laiton. Pour fermer l'enceinte, on recouvre la tige du thermomètre d'un tube de verre fermé par en haut et mastiqué dans un anneau. Cet anneau *cd* s'ajuste exactement sur un autre anneau *ef* soudé au col du vase en laiton. Un cuir est interposé entre les deux anneaux. Pour fermer hermétiquement, j'ai employé une disposition qui n'est pas assez souvent utilisée dans les appareils de physique. Les deux anneaux qui doivent comprimer le cuir entre eux sont terminés, à l'extérieur, par des surfaces coniques dont les bases sont en regard. Une couronne à charnière, *fig.* 3, présente une rainure intérieure ayant également la forme de deux cônes accolés ; mais l'angle au sommet de ces cônes est un peu plus obtus que celui des cônes des anneaux. Cette couronne embrasse les deux anneaux dans sa rainure, et au moyen de la clef à vis en fer F, on serre les deux parties de la couronne : on exerce ainsi une pression très-forte sur le cuir interposé et l'on ob-

tient une fermeture qui conserve le vide d'une manière absolue pendant plusieurs mois et qui se défait facilement, sans que l'on ait à faire des efforts qui exposent à casser le thermomètre. On fait le vide dans l'enceinte avec une bonne machine pneumatique. A cet effet, le vase porte une petite tubulure *t* dans laquelle on mastique un tube de verre *v* que l'on met en communication avec la machine pneumatique. On s'assure que l'appareil tient bien le vide, puis on le sépare de la machine pneumatique en fondant à la lampe le tube de verre qui les relie. Le vide est d'ailleurs toujours le même, parce qu'il est la limite de celui que la machine peut faire (environ $1^{mm},5$ de mercure).

Il est indispensable d'éviter la présence de la vapeur d'eau dans l'enceinte. Pour cela, je place le vase en laiton dans un second vase renfermant de l'eau à 40 degrés, et pendant que l'appareil est en communication avec la machine pneumatique, je fais plusieurs fois le vide en laissant rentrer de l'air desséché par la ponce sulfurique.

L'appareil est maintenant disposé pour l'expérience, on le laisse dans de l'eau que l'on maintient à 40 degrés, jusqu'à ce que le petit thermomètre intérieur marque 35 degrés ; on le retire alors et on le transporte dans un vase où on l'enveloppe complétement de glace pilée. On observe le thermomètre au moyen d'une lunette horizontale. Au moment où la colonne de mercure passe à 20 degrés, on fait partir un compteur à secondes, muni d'un système de pointage qui permet de noter un moment donné sans avoir besoin d'arrêter la montre. On note les instants où le thermomètre marque successivement 15, 10, 5 degrés. On retire ensuite l'appareil de la glace, et on le remet dans de l'eau à 40 degrés pour une deuxième expérience. On s'assure que le vide est resté dans l'enceinte, en laissant l'appareil jusqu'au lendemain et faisant une nouvelle expérience. Si celle-ci donne les mêmes temps du refroidissement, il est clair que l'appareil tient parfaitement le vide; car, sans cela, il serait entré au bout d'un temps si long une quantité

notable d'air qui aurait abrégé beaucoup le temps du refroidissement (1).

J'avais employé dans mes premières expériences un thermomètre extrêmement capillaire : le filet de mercure qui était à peine visible à l'œil nu ne marchait dans ce thermomètre que par saccades; j'ai craint qu'il n'éprouvât trop de frottement et j'ai eu recours à un thermomètre de dimensions plus grandes. Le réservoir de ce dernier thermomètre avait 17 millimètres de haut et $2^{mm},5$ environ de diamètre; il renfermait $1^{gr},44$ de mercure. La tige portait des divisions très-fines gravées au diamant, de 5 en 5 degrés seulement; la distance entre deux divisions consécutives était de 12 millimètres; comme on notait seulement le passage de la colonne de mercure à chacune des divisions et que l'on observait avec une lunette horizontale grossissant environ dix fois, il est clair que l'observation était faite avec une précision suffisante.

Soient M et M' les poids de deux substances qui remplissent le petit vase d'argent, c et c' leurs chaleurs spécifiques respectives, k la valeur en eau du vase d'argent et de la portion du thermomètre qui s'y trouve plongée, enfin t et t' les temps que le vase met à se refroidir d'un même nombre de degrés dans les deux cas; on a la relation

$$\frac{M'c' + K}{Mc + K} = \frac{t'}{t}.$$

La quantité K peut être déterminée de deux manières:

1°. En calculant directement sa valeur d'après le poids du petit vase et celui du mercure et du verre formant le réservoir du thermomètre. A cet effet, à la fin de mes expériences, le réservoir du thermomètre avec la petite portion de la tige engagée dans le col du petit vase, a été détaché, on l'a pesé d'abord plein de mercure, puis vide. On a eu ainsi :

(1) Le refroidissement du petit vase est à peu près deux fois plus rapide dans l'air sous la pression ordinaire que dans le vide.

	gr.		gr.
Mercure du réservoir......	1,435	Valeur en eau....	0,0474
Verre....................	0,240	*Id*..............	0,0474
Vase d'argent............	3,645	*Id*..............	0,2078
			K = 0,3026

2°. La seconde manière consiste à placer dans le petit vase deux substances dont les chaleurs spécifiques ont été bien déterminées par la méthode des mélanges, et à noter les temps du refroidissement. En substituant dans la formule les nombres qui conviennent à ces deux cas, il n'y reste d'inconnue que la quantité K qui peut être ainsi calculée.

Toutes les substances ne conviennent pas également bien pour cette détermination, il faut choisir celles pour lesquelles les produits Mc et $M'c'$, et par suite les temps t et t' sont très-différents. Mais en appliquant ce mode de détermination à un certain nombre de substances dont les chaleurs spécifiques sont bien connues, on trouve pour K des valeurs assez différentes. Cela tient à ce que la constante K, déterminée par la seconde méthode, ne représente pas seulement la chaleur abandonnée par le petit vase et le réservoir du thermomètre pendant le refroidissement, mais elle se complique des pertes de chaleur qui se font dans chaque cas par voie de conductibilité le long de la tige du thermomètre, et de plus elle accumule nécessairement sur elle les erreurs de toutes les déterminations expérimentales.

J'ai adopté, dans le calcul de mes expériences, les valeurs de K déduites de deux séries d'expériences faites sur du fer et du plomb en limaille. On a eu ainsi les trois relations :

$$\frac{14,551.0,1138 + K'}{21,787.0,0314 + K'} = \frac{411}{203}, \text{ d'où } K' = 0,2643 \text{ entre 20 et 15 degrés.}$$

$$\frac{14,551.0,1138 + K''}{21,787.0,0314 + K''} = \frac{586}{292}, \text{ d'où } K'' = 0,2811 \text{ entre 15 et 10 degrés.}$$

$$\frac{14,551.0,1138 + K'''}{21,787.0,0314 + K'''} = \frac{1029}{509}, \text{ d'où } K''' = 0,2672 \text{ entre 10 et 5 degrés.}$$

Le tableau n° IV (p. 345) renferme les déterminations,

que j'ai faites par cette méthode, de la chaleur spécifique de quelques métaux, en ayant soin de prendre les matières mêmes qui avaient servi à mes expériences par la méthode des mélanges.

En jetant les yeux sur ce tableau, on aperçoit immédiatement des différences très-grandes entre les nombres obtenus sur la même substance par les deux méthodes, et il est facile de s'assurer que l'on n'obtient pas une plus grande concordance si, au lieu de partir des expériences faites sur le fer et le plomb, pour déterminer la constante K, on prend deux autres substances quelconques du tableau.

Mais j'ai voulu soumettre cette méthode à une épreuve bien plus décisive, j'ai cherché si en opérant sur la même matière on obtiendrait, dans différentes expériences, des résultats identiques. Pour cela, j'ai fait une série d'expériences avec de l'argent métallique provenant du nitrate précipité par le cuivre : en tassant plus ou moins la poudre dans le petit cylindre d'argent, on en fait entrer des quantités très-différentes. J'ai réuni dans le tableau n° V (p. 346) tous les résultats qui ont été obtenus. Les expériences 1, 2, 3, 4, 5, 6 ont été faites sur la poudre d'argent métallique plus ou moins tassée. Dans les expériences 7 et 8, on a d'abord battu fortement au marteau la poudre d'argent dans un petit appareil semblable à celui que l'on emploie pour forger le platine; puis on a broyé de nouveau la matière agrégée dans un mortier d'agate. On est parvenu ainsi à faire entrer une bien plus grande quantité de matière dans le vase.

On voit dans le tableau V que les nombres obtenus sont loin d'être identiques. Dans l'expér. n° 1, où la matière était très-peu tassée, la chaleur spécifique a été trouvée beaucoup trop forte ; mais il paraît qu'à partir d'un certain point, le plus ou moins de tassement exerce une influence moins grande. On rencontre d'ailleurs dans ces expériences des anomalies dont j'ai vainement cherché à découvrir la cause; ainsi, les expériences 4, 5 et 6 ont été faites, à très-peu près, sur le même poids de matière, dans des circonstances en

apparence identiques, et cependant les résultats présentent des différences notables.

J'ai pensé que le petit vase se couvrait peut-être, pendant qu'on le remplissait, d'une petite couche de matière grasse qui influait sensiblement sur son pouvoir rayonnant : je me suis alors astreint à ne le toucher qu'avec des gants. Avant de le placer dans l'enceinte, je lavais sa surface avec un peu d'alcool rectifié; mais en prenant toutes ces précautions, je n'ai pas trouvé de résultats plus constants.

Dans d'autres expériences, j'ai enlevé la couche de noir de fumée qui couvrait la paroi intérieure de l'enceinte, et j'ai laissé à celle-ci sa surface métallique. D'autres fois, j'ai remplacé l'enceinte en laiton par un ballon en verre; mais les résultats n'ont pas été plus satisfaisants.

Enfin, j'ai remplacé le thermomètre intérieur du petit cylindre d'argent doré par un couple thermo-électrique, communiquant avec un galvanomètre très-sensible dont l'aiguille marchait sur un cadran d'un grand diamètre. La marche de cette aiguille était très-régulière, sans oscillations pendant le refroidissement, et il était facile de noter avec une grande précision le moment où l'aiguille passait à des divisions déterminées. L'élément thermo-électrique était formé par un fil de fer et un fil de cuivre soudés à leur extrémité; la soudure était maintenue d'une manière invariable au centre du petit vase. La seconde soudure était couverte d'un mastic gras et plongeait au milieu de la glace qui environne l'enceinte. Cette disposition était plus embarrassante que la disposition ordinaire et elle ne m'a pas donné des résultats plus concordants.

On peut voir, par les développements dans lesquels je viens d'entrer, que je n'ai rien négligé pour trouver les conditions dans lesquelles la méthode du refroidissement peut donner des valeurs exactes pour la chaleur spécifique des corps solides. Mais j'avoue que tous mes efforts sont restés sans succès, et c'est à regret que je me vois forcé de renoncer à des recherches qui me paraissaient devoir

donner des résultats importants, mais qui sont tout à fait inabordables par les méthodes que j'ai suivies jusqu'ici.

Expériences sur les liquides.

Les liquides présentent des conditions plus favorables à la détermination de leur chaleur spécifique par la méthode du refroidissement; ainsi on n'a pas à craindre l'influence de l'inégal tassement de la matière. La différence de conductibilité n'exerce probablement pas non plus une influence sensible, parce que l'équilibre de température s'établit principalement par les courants qui ont lieu dans la masse liquide.

Mes premières expériences ont été faites de la manière suivante. Un thermomètre à réservoir sphérique, portant sur sa tige une division arbitraire, était rempli du liquide que l'on voulait soumettre à l'expérience. On plongeait ce thermomètre, à côté d'un bon thermomètre à mercure, dans une grande masse d'eau que l'on maintenait à une température constante de 20 degrés, et l'on notait exactement le point de la division où s'arrêtait la colonne liquide. On notait de même les points où s'arrêtait la colonne liquide lorsque l'instrument était plongé dans de l'eau à 15 degrés, à 10 degrés et à 5 degrés.

Cela fait, on mastiquait la tige de ce thermomètre dans le bouchon métallique *cd*, *fig*. 2, qui ferme l'enceinte, et l'on procédait à l'expérience du refroidissement de la même manière que pour les substances solides. Dans cette manière d'opérer, où le liquide lui-même indique la température, on obtient des résultats très-constants; mais il faut beaucoup de temps pour préparer chaque expérience, et dans les nombreux lavages qu'il faut faire subir à la boule, on risque beaucoup de casser l'appareil. Cet accident m'est arrivé en effet après un certain nombre d'expériences. J'ai essayé alors si l'on n'obtiendrait pas des résultats aussi satisfaisants en adoptant une disposition semblable à celle qui est employée pour les substances solides.

La *fig.* 4 représente, dans sa véritable grandeur, le petit vase dans lequel je place le liquide. Ce vase se compose d'un cylindre en verre mince terminé par un col plus étroit sur la longueur *bc* que de *c* en *d*. La partie *bc* a un diamètre précisément suffisant pour laisser passer la tige du thermomètre. Ce thermomètre est le même que celui qui a servi pour les substances solides. On mastique le tube *cd* dans le bouchon métallique de l'enceinte, *fig.* 2.

On introduit le liquide dans le petit vase au moyen d'une pipette effilée qui descend jusqu'au bas, et on fait monter le liquide jusqu'au trait *m*; en introduisant le thermomètre, le liquide monte jusqu'en *n* : l'expérience du refroidissement se fait comme à l'ordinaire.

Dans cette manière d'opérer, le liquide occupe non-seulement la capacité *ab*, mais encore le petit intervalle qui existe entre les parois du col et la tige du thermomètre : la capacité *ab* reste pleine pendant le refroidissement, et, comme le liquide se contracte à mesure que sa température s'abaisse, il entre dans la boule une petite quantité de liquide qui se trouvait précédemment dans la tige. Cette circonstance occasionne une petite erreur, parce que le liquide de la tige est toujours plus froid que celui de la boule. Mais il y aurait des inconvénients beaucoup plus graves à ne remplir la capacité *ab* que jusqu'à la naissance du col; les divers liquides se dilatant très-inégalement, la boule se trouverait plus ou moins remplie aux divers moments du refroidissement, et le liquide présenterait une étendue de surface rayonnante différente. Il y aurait une autre cause d'erreur pour les liquides très-volatils, parce qu'il s'établirait nécessairement une distillation continuelle du liquide de la boule vers les parois plus froides du col. L'espace annulaire compris entre la tige du thermomètre et le col dans l'espace *bc* est d'ailleurs trop étroit pour qu'il puisse s'établir des courants entre la boule et la partie *cd* de la tige.

Quant au poids de la substance, on admettait qu'il est

représenté à chaque température par la densité relative que présente cette substance dans le verre à la même température. La densité du liquide était déterminée directement, pour plusieurs températures, au moyen du petit appareil, *fig.* 5 : il consiste en un cylindre de verre *ab*, surmonté d'une tige étroite *bc* et d'un bout de tube large *cd* faisant fonction d'entonnoir. Après avoir rempli l'appareil du liquide dont on cherche à déterminer la densité, on le plonge dans de la glace ; lorsqu'il est arrivé à o degré, on enlève l'excès du liquide jusqu'à ce que le niveau soit amené à un trait *m* marqué sur la tige *bc*. On essuie exactement les parois du tube avec du papier joseph ; on bouche l'appareil avec un bouchon à l'émeri, et l'on détermine son poids.

On place maintenant l'appareil avec un thermomètre à mercure dans un bain que l'on maintient à 10 degrés ; et lorsque l'équilibre de température est établi, on amène l'affleurement du liquide en *m*, et on pèse de nouveau. La même expérience est répétée dans un bain à 20 degrés.

Ces trois déterminations suffisent pour calculer avec une précision satisfaisante les densités du liquide pour toutes les températures comprises entre o et 20 degrés. Pour plus de simplicité, on admettait dans le calcul des expériences, que la densité entre 20 et 15 degrés restait constamment égale à la densité moyenne du liquide entre ces mêmes températures. On faisait une hypothèse analogue pour le refroidissement entre 15 et 10 degrés et entre 10 et 5 degrés.

Pour comparer les deux méthodes, j'ai déterminé, entre les mêmes limites de température, la chaleur spécifique de quelques liquides par la méthode du refroidissement et par celle des mélanges : dans ce dernier cas, on plaçait les liquides dans le vase réfrigérant, et l'on déterminait l'élévation de température produite par l'immersion d'une même quantité d'étain en petits lingots placés dans une corbeille en fil de laiton, et que l'on chauffait dans l'étuve à vapeur d'eau. La petite correction à apporter à l'élévation de tem-

pérature observée $\Delta\ \theta$ était déterminée chaque fois en suivant, pendant plusieurs minutes, la marche du refroidissement après l'établissement du maximum. Le tableau n° VI (p. 347) renferme les expériences qui ont été exécutées ainsi sur quelques liquides que j'avais à ma disposition en quantité un peu considérable, sans m'inquiéter d'ailleurs de leur nature : on y voit clairement ce que nous avons annoncé plus haut (page 324), savoir, que la chaleur spécifique des liquides augmente rapidement avec la température. Ce résultat est surtout très-évident dans les expériences faites sur l'essence de térébenthine, et dans lesquelles on a trouvé, pour la chaleur spécifique, des nombres d'autant plus forts que la température θ était plus élevée.

J'ai réuni dans le tableau n° VII (page 348), les résultats obtenus sur les mêmes substances par la méthode du refroidissement, en me bornant toutefois à inscrire les moyennes des expériences souvent assez nombreuses qui ont été faites sur la même substance. La constante K a été déduite des expériences exécutées sur l'eau et sur l'essence de térébenthine, en admettant, pour cette dernière substance, la chaleur spécifique 0,414 trouvée entre 5 et 15 degrés. (Tableau VI, p. 347.) On déduit de là

$$K = 0{,}145 \text{ pour la première série,}$$

et

$$K = 0{,}160 \text{ pour la seconde série.}$$

Dans cette seconde série, on a employé un autre petit vase en verre.

Les nombres obtenus par les deux méthodes présentent une concordance satisfaisante. On n'aperçoit de différence sensible que pour l'alcool n° III qui a donné, par la méthode des mélanges, 0,9402, et par la méthode du refroidissement, 0,9735. On voit par là que cette dernière méthode ne présente pas pour les liquides, des inexactitudes aussi grandes que pour les substances solides; je pense que l'on peut l'employer avec sécurité, surtout

quand on l'applique à des liquides qui ne diffèrent pas excessivement dans leurs propriétés physiques. Les résultats deviendraient plus incertains, si l'on comparait entre eux des liquides très-différents, comme le mercure et l'alcool ou l'essence de térébenthine. On voit en effet (tableau VIII) que la chaleur spécifique du mercure donnée par la méthode du refroidissement est beaucoup plus faible que celle qui a été obtenue par la méthode des mélanges, et la différence est trop grande pour qu'on puisse l'attribuer à la variation que subit la capacité calorifique du mercure avec la température. Cette variation doit être très-faible pour un corps qui se dilate aussi peu que le mercure.

Le tableau VIII (p. 349) renferme les nombres que j'ai obtenus par la méthode du refroidissement pour la chaleur spécifique de quelques liquides bien définis et préparés avec soin. La capacité calorifique de quelques-unes de ces substances avait déjà été déterminée par la méthode des mélanges; mais les nombres obtenus par les deux méthodes ne sont pas comparables; parce que par l'une la chaleur spécifique est prise entre 5 et 20 degrés, tandis que par l'autre elle est déterminée entre 10 et 100 degrés. Or, nous avons vu plus haut que pour les liquides très-dilatables, comme l'essence de térébenthine, les chaleurs spécifiques sont très-différentes entre ces limites.

Les essences isomères de térébenthine et de citron, le térébène et le pétrolène, sont les liquides mêmes qui ont servi aux expériences (page 323) : nous sommes conduits aux mêmes conclusions que plus haut, savoir, que l'essence de térébenthine et le térébène ont la même chaleur spécifique, tandis que le pétrolène et l'essence de citron ont une capacité calorifique sensiblement plus forte.

J'ai déterminé comparativement les chaleurs spécifiques des chlorides d'étain, de titane et de silicium, dans l'espoir qu'elles pourraient servir à déterminer la véritable formule

du chlorure de silicium, et par suite celle de l'acide silicique. Le chlorure de silicium, par ses propriétés physiques et par la densité de sa vapeur, se rapproche beaucoup des chlorides de titane et d'étain : si l'on admet ce rapprochement, la formule du chlorure de silicium devient $SiCl^4$, celle de l'acide silicique SiO^2; on a alors

	Chal. spécifiq.	Poids atomique.	Produit.
Chloride d'étain......	0,1413	1620,5	229
Chloride de titane....	0,1813	1188,9	215,6
Chloride de silicium..	0,1907	1070,2	204

Les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques ne sont pas identiques, mais ils ne s'éloignent cependant pas beaucoup, surtout si l'on remarque qu'en général les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques des corps isomorphes sont d'autant plus faibles que les poids atomiques sont eux-mêmes plus faibles; c'est ce que l'on reconnaît immédiatement dans les tableaux que j'ai donnés dans mes deux premiers Mémoires. Mais cette composition du chlorure de silicium, et par suite de l'acide silicique, ne se trouve pas confirmée par la chaleur spécifique de l'acide silicique. Nous avons trouvé, en effet (*Annales de Chimie et de Physique*, t. I, 3e série, p. 46),

	Chal. spécifiq.	Poids atomiq.	Produit.
Acide stannique......	0,09326	935,3	87,23
Acide titanique......	0,17164	503,7	86,45
Acide silicique.......	0,19132	385,0	73,65

Ainsi la question reste indécise.

Au reste, les corps composés liquides se prêtent encore moins bien que les composés solides à la recherche des lois qui existent pour leurs chaleurs spécifiques, parce que celles-ci varient beaucoup plus rapidement avec la température, et l'on n'a aucune raison pour les comparer plutôt à une température qu'à une autre. Des expériences exactes sur les composés gazeux pourront seules jeter quelque jour sur cet objet : malheureusement ces expériences présentent de grandes difficultés; j'espère cependant parvenir à les surmonter.

TABLEAU N° I.

	M (B')	VERRE.	PLOMB.	T	A	θ	θ'	$\Delta\theta$	t	CHALEUR spécifique.	MOYENNES.
	gr.	gr.	gr.						m. s.		
Térébenthine........	37,29	20,93	87,16	98°12	462,00	19°12	16°79	4°203	3.15	0,4631	
	34,82	22,34	54,77	99,68	462,20	16,12	15,44	4,070	5. 0	0,4603	
	"	"	"	99,36	462,10	18,68	17,09	3,995	5. 0	0,4783	0,4672
Térébène	34,72	21,80	"	99,36	462,20	16,62	15,89	4,011	5. 0	0,4621	
	"	"	"	98,90	462,20	16,81	16,19	4,020	4.15	0,4691	0,4656
Térébilène..........	32,87	21,83	"	97,25	462,20	15,05	14,24	3,787	4. 0	0,4549	
	"	"	"	97,25	462,20	15,80	15,00	3,787	4. 0	0,4610	0,4580
Camphilène.........	28,32	18,14	"	99,05	462,28	16,30	16,34	3,321	5. 0	0,4487	
	"	"	"	98,95	462,28	16,16	15,30	3,271	5.15	0,4548	0,4518
Essence de citron....	33,48	23,45	"	99,27	462,10	17,20	15,29	4,036	5.15	0,4886	
	"	"	"	98,95	462,20	15,66	13,34	4,070	5.15	0,4872	0,4879
Essence d'orange.....	33,70	17,03	"	99,05	462,10	17,12	16,79	3,895	3. 0	0,4894	
	"	"	"	98,12	462,10	16,73	15,14	3,837	3. 0	0,4877	0,4886
Essence de genièvre..	28,52	13,85	"	97,52	462,30	12,89	13,34	3,395	3. 0	0,4763	
	"	"	"	97,67	462,30	12,74	10,49	3,354	3. 0	0,4777	0,4770
Pétrolène..........	32,13	18,65	"	98,74	462,20	16,53	15,74	3,712	6. 0	0,4702	
	"	"	"	98,74	462,20	16,63	15,74	3,678	6. 0	0,4666	0,4684

TABLEAU N° II.

NOMS DES SUBSTANCES.	M (M)	T	A	θ	θ'	$\Delta\theta$	t	CHALEUR spécifique.	MOYENNES.
	gr.		gr.				m. s.		
Acier doux	243,50	98°18	461,90	24°83	22°93	4°577	"	0,1174	
	"	98,12	461,95	23,96	22,94	4,602	"	0,1165	
	247,67	98,11	462,15	20,29	20,54	4,952	"	0,1171	
	"	98,11	462, 0	22,65	19,94	4,761	"	0,1170	
	"	98,60	462,32	16,29	13,80	5,152	"	0,1156	
	"	98,42	462,20	17,58	14,24	5,035	"	0,1153	0,1165
Acier trempé	242,54	98,68	462,10	21,06	18,16	4,827	"	0,1179	
	"	97,85	462,10	21,32	18,89	4,760	"	0,1177	
	"	97,79	462,14	21,54	18,44	4,727	"	0,1175	
	"	98,11	462,20	17,45	13,34	4,952	"	0,1167	0,1175
Métal des cymbales aigre	283,97	98,11	462,30	15,24	11,39	4,361	"	0,0856	
	"	97,97	462,30	15,29	11,84	4,378	"	0,0858	
	"	98,27	462,40	13,37	12,44	4,561	"	0,0863	
	"	97,51	462,32	15,80	12,60	4,336	"	0,0858	0,0858
Métal des cymbales doux	280,60	98,36	462,40	14,87	12,29	4,411	"	0,0863	
	"	97,82	462,42	13,95	12,45	4,453	"	0,0863	
	"	97,82	462,40	15,41	13,04	4,328	"	0,0857	
	"	98,21	462,42	13,52	11,69	4,469	"	0,0860	
	283,87	98,42	462,42	13,72	12,89	4,577	"	0,0868	0,0862
Larmes bataviques dures	104,29	98,21	461,90	24,73	24,74	3,271	2.30	0,1927	
	"	98,43	461,90	25,38	24,74	3,229	2.30	0,1920	0,1923
Larmes bataviques recuites	110, 0	98,42	461,90	23,63	23,84	3,512	2.30	0,1931	
	"	98,12	461,90	25,03	24,59	3,445	2.30	0,1943	0,1937

TABLEAU N° III.

	M	T	A	θ	θ'	$\Delta\theta$	t	CHALEUR spécifique.	MOYENNES.
Soufre cristallisé naturel............	gr. 94,84	98°74	gr. 462,32	13°76	11°32	3°196	m. s. 2.46	0,1777	
	103,51	98,89	462,32	14,56	13,12	3,462	2.36	0,1774	
	93,76	98,59	462,39	12,77	13,19	3,229	2. 0	0,1777	0,1776
Soufre fondu depuis 2 ans (le même qui avait servi aux expériences, tome LXXIII, page 50)...........	104,94	97,97	462,20	16,50	14,09	3,287	2.30	0,1753	
	97,82	97,54	462,25	15,13	14,69	3,163	2.30	0,1776	
	99,66	97,54	462,25	14,79	14,54	3,221	2.30	0,1763	0,1764
Soufre fondu depuis 2 mois..........	109,94	97,24	462,20	15,58	13,19	3,570	2.30	0,1806	
	103,41	97,18	462,10	16,72	13,80	3,287	2.30	0,1801	0,1803
Soufre récemment fondu.............	95,08	97,18	462,15	16,15	14,09	3,154	2.30	0,1851	
	98,44	97,54	462,15	16,04	13,80	3,237	3. 0	0,1830	
	102,51	98,27	462,30	14,65	12,59	3,462	5. 0	0,1851	0,1844

TABLEAU N° IV.

NOMS des substances.	POIDS.	TEMPS du refroidissement de 20 à 15°.	de 15 à 10°.	de 10 à 5°.	CHALEURS SPÉCIFIQUES déduites des refroidissements de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.	CHALEUR spécifique de la méthode des mélanges.
	gr.	s.	s.	s.				
Fer...........	14,551	412	586	1029	"	"	"	
		410	586	1028	"	"	"	0,1138
Plomb........	21,787	203	292	507				
		203	292	511				
		203	291	508	"	"	"	0,0314
Antimoine....	13,340	239	343	593				
		241	342	593	0,06424	0,06367	0,06305	0,05077
Étain grenaillé.	19,305	283	406	704				
		285	409	712				
		285	409	713	0,05504	0,05546	0,05477	0,05623
Étain de Banca limé.........	9,360	170	244	425				
		170	244	426	0,05662	0,05614	0,05651	0,05623
Zinc..........	9,752	248	356	621				
		249	356	620	0,09123	0,09252	0,09142	0,09555
Cadmium.....	12,622	217	313	541				
		217	313	544	0,05938	0,05969	0,05908	0,05669
Bismuth......	26,243	261	377	666				
		262	380	668				
		261	378	665	0,03639	0,03788	0,03732	0,03084
Arsenic.......	14,733	341	489	853				
		341	491	854	0,09019	0,09085	0,09006	0,08140
Cuivre.......	17,502	388	557	971				
		388	557	971	0,08847	0,08913	0,08842	0,09515
Plat. (mousse).	10,442	136	194	340				
		135	193	337				
		135	195	338				
		135	193	339	0,03509	0,03449	0,03509	0,03293
Arg. (limaille).	20,707	297	428	747				
		296	425	741				
		297	427	747	0,05424	0,05458	0,05433	0,05701
Id............	21,317	312	447	782				
		313	448	784	0,05620	0,05612	0,05611	0,05701

TABLEAU N° V.

NOMS des substances.	POIDS.	TEMPS du refroidissement: de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.	CHALEURS SPÉCIFIQUES déduites des temps du refroidissem.: de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.
Argent précipité.	gr.	s.	s.	s.			
1°. Très-peu tassé......	5,990	167	239	316			
		165	237	316	0,08535	0,08441	0,08519
2°. Plus fortement tassé.	8,988	170	243	422			
		168	241	420	0,05844	0,05772	0,05781
3°.	9,949	179	257	448			
		178	257	449			
		179	257	449	0,05749	0,05713	0,05749
4°.	11,447	194	278	490			
		194	279	490	0,05609	0,05601	0,05666
5°.	11,518	199	287	500			
		199	287	498	0,05777	0,05767	0,05793
6°.	11,657	207	297	521			
		208	300	525	0,06069	0,06038	0,06093
7°. Fortement battu à coups de marteau, puis broyé................	17,948	274	396	693			
		271	389	680			
		273	391	686			
		274	394	689	0,05634	0,05671	0,05654
8°. Plus fortement tassé.	18,921	283	407	714			
		284	408	716	0,05616	0,05624	0,05650

TABLEAU N° VI.

NOMS DES SUBSTANCES.	POIDS du liquide.	T	θ	θ'	$\theta\Delta$	t	CHALEUR spécifique.	MOYENNES.
						m. s.		
1. Eau..............	462,22	98°09	11°78	7°9	3°454	2. 0		
	462,07	98,36	10,50	8,5	3,554	2. 0		
2. Essence de térébenthine.............	404,65	98,06	12,55	7,1	9,363	2. 0	0,4106	
	404,85	98,12	13,49	7,6	9,238	2. 0	0,4120	
	404,22	98,12	14,82	8,1	9,047	2. 0	0,4133	
	403,30	98,06	15,18	7,3	8,872	2.15	0,4168	
	402,70	98,15	15,72	7,3	8,897	2. 0	0,4155	
	398,87	98,12	25,33	17,7	7,740	1.45	0,4223	
	398,30	98,36	25,71	18,2	7,740	1.45	0,4217	
3. Dissolut. de chlorure de calcium.	606,02	98,18	10,57	6,8	4,170	2. 0	0,6423	
	606,40	98,12	12,14	8,6	4,061	2. 0	0,6473	
4. Alcool ordinaire à 36 degrés, n° I.......	389,67	98,12	11,32	7,5	6,184	2. 0	0,6567	
	389,20	98,06	11,66	6,5	6,142	2. 0	0,6609	0,6588
5. Alcool plus étendu, n° II.............	420,30	98,03	9,90	8,0	4,619	2. 0	0,8423	
	420,10	97,88	10,89	7,1	4,519	1.45	0,8433	
	420,55	97,76	9,37	8,1	4,677	2. 0	0,8383	0,8413
6. Alcool encore plus étendu, n° III.....	433,95	98,36	10,00	6,6	4,028	2. 0	0,9359	
	433,23	98, 0	11,69	7,7	3,895	2. 0	0,9444	0,9402
7. Acide acétique concentré, mais non cristallisable.........	500,70	98,18	7,87	6,7	5,218	3.30	0,6445	
	499,60	97,85	11,81	7,5	4,869	2. 0	0,6558	

TABLEAU N° VII.

NOMS DES SUBSTANCES.	DENSITÉS MOYENNES			TEMPS DU REFROIDISSEMENT			CHALEURS SPÉCIFIQUES			CHALEUR spécifique par la méthode des mélanges.
	de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.	de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.	de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.	
		K	=	0,145						
1. Eau distillée....................	0,9990	0,9996	1,0000	446 s.	649 s.	1156 s.	admise.	admise.	admise.	1,0000
2. Essence de térébenthine...........	0,8646	0,8686	0,8726	198	286	511	"	"	"	0,414
3. Dissolution de chlorure de calcium.	1,3078	1,3105	1,3163	386	557	1000	0,6462	0,6389	0,6423	0,6448
4. Alcool ordinaire, n° I............	0,8332	0,8372	0,8414	275	398	706	0,6725	0,6651	0,6588	0,6588
5. Alcool plus faible, n° II.........	0,9017	0,9055	0,9094	356	515	929	0,8518	0,8429	0,8523	0,8413
6. Alcool encore plus faible, n° III..	0,9323	0,9359	0,9394	411	596	1073	0,9752	0,9682	0,9770	0,9402
4. Alcool ordinaire.................	0,8332	0,8372	0,8414	278	399	710	0,6674	0,6540	0,6465	0,6588
7. Acide acétique...................	1,0704	1,0750	1,0795	336	489	881	0,6589	0,6577	0,6609	0,6502

TABLEAU N° VIII.

NOMS DES SUBSTANCES:	DENSITÉS MOYENNES de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.	TEMPS DU REFROIDISSEMENT de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.	CHALEURS SPÉCIFIQUES de 20 à 15.	de 15 à 10.	de 10 à 5.
Première série.				K = 0,145.					
Eau	0,9990	0,9996	1,0000	446	649	1156			
Essence de térébenthine	0,8646	0,8686	0,8726	198	286	511			
Mercure	13,558	13,570	13,582	210	300	533	0,0290	0,0283	0,0282
Térébène	0,8564	0,8605	0,8645	199	285	509	0,4267	0,4156	0,4154
Essence de citron	0,8518	0,8558	0,8597	206	297	536	0,4501	0,4424	0,4489
Pétrolène	0,8888	0,8921	0,8953	207	301	537	0,4342	0,4325	0,4321
Benzine	0,8838	0,8887	0,8931	192	277	507	0,3932	0,3865	0,3999
Nitrobenzine	1,2054	1,2107	1,2159	221	321	579	0,3499	0,3478	0,3524
Chlorure de silicium	1,4884	1,4983	1,5083	167	244	438	0,1904	0,1904	0,1914
Chlorure de titane	1,7322	1,7403	1,7487	180	260	466	0,1828	0,1802	0,1810
Chloride d'étain	2,2368	2,2492	2,2618	180	261	471	0,1416	0,1402	0,1421
Protochlorure de phosphore	1,5911	1,6001	1,6091	180	262	472	0,1991	0,1987	0,2017
Sulfure de carbone	1,2676	1,2750	1,2823	165	240	428	0,2206	0,2183	0,2179
Ether	0,7185	0,7241	0,7297	201	294	530	0,5157	0,5158	0,5207
Ether sulfhydrique	0,8356	0,8406	0,8456	212	304	549	0,4772	0,4653	0,4715
Ether iodhydrique	1,9348	1,9457	1,9567	176	257	460	0,1584	0,1584	0,1587
Alcool	0,8072	0,8113	0,8150	250	359	639	0,6148	0,6017	0,5987
Ether oxalique	1,0898	1,0953	1,1010	250	363	661	0,4554	0,4521	0,4629
Esprit de bois	0,8130	0,8173	0,8217	247	354	636	0,6009	0,5868	0,5901
Seconde série.				K = 0,160.					
Eau	0,9990	0,9996	1,0000	450	654	1170			
Essence de térébenthine	0,8646	0,8686	0,8726	205	295	528			
Ether iodhydrique	1,9348	1,9457	1,9567	180	261	472	0,1569	0,1556	0,1574
Ether bromhydrique	1,4582	1,4679	1,4775	184	267	484	0,2153	0,2135	0,2164
Chlorure de soufre	1,6793	1,6882	1,6970	195	283	512	0,2038	0,2024	0,2048
Acide acétiq. cristallisable	1,0535	1,0591	1,0647	251	365	654	0,4618	0,4599	0,4587

SUR LES PHÉNOMÈNES QUE PRÉSENTENT LES CORPS PROJETÉS SUR DES SURFACES CHAUDES;

PAR M. BOUTIGNY (d'Évreux).

Les phénomènes dont il va être question ont dû être observés dès la plus haute antiquité. En effet, le premier qui fit chauffer un silex, un morceau de granit, un métal quelconque, et qui y projeta quelques gouttes d'eau, dut la voir passer à l'*état sphéroïdal* (1). Toutefois, aucune tradition historique, que je sache, n'établit nettement que ce phénomène a été connu des anciens philosophes, à moins que le verset 19 du chap. XIX du livre de *La Sagesse* (2) n'y fasse allusion.

Plus tard, les verriers ont connu cette propriété de l'eau, et en ont su faire une application fort ingénieuse à leur art (Dumas); mais ce phénomène n'a été réellement observé que vers le milieu du siècle dernier par Eller et par Leidenfrost. Depuis cette époque, la plupart des physiciens qui se sont occupés de ce phénomène, semblent avoir pris à tâche d'établir et de propager des erreurs, ainsi qu'on le verra dans le cours de ce Mémoire. Serai-je plus heureux que les savants qui m'ont précédé dans cette voie? Je puis l'espérer, car j'ai multiplié, presque à l'infini, chaque série d'expériences, et l'on me croira sans peine quand j'aurai dit que, depuis sept ans, il ne s'est peut-être pas écoulé un jour sans que je me sois plus ou moins occupé de l'étude de ce phénomène curieux.

---

(1) J'appelle *état sphéroïdal* le phénomène que présentent les corps projetés sur des surfaces chaudes; mais ces deux mots ne sont employés ici et dans le cours de ce Mémoire, que pour éviter l'emploi des circonlocutions, et ils n'ont, quant à présent, aucune signification théorique.

(2) « Le feu, surpassant sa propre nature, brûlait au milieu de l'eau, et » l'eau oubliant la sienne, ne l'éteignait point. »

J'ai divisé ce travail en trois parties. Dans la première, j'envisage ce phénomène dans ses rapports avec la physique; dans la deuxième, je le considère au point de vue chimique; et dans la troisième, je cherche à réunir tous les faits autour d'un centre commun par une théorie générale.

Dans cette première partie je me propose de déterminer :

1°. La dernière limite de température à laquelle le phénomène peut se produire;

2°. La loi de l'évaporation de l'eau à l'état sphéroïdal;

3°. La température des corps à l'état sphéroïdal et celle de leur vapeur ;

4°. Si le calorique rayonnant traverse les sphéroïdes, ou s'il est réfléchi ;

5°. Si tous les corps peuvent passer à l'état sphéroïdal ;

6°. S'il y a ou non contact entre les corps à l'état sphéroïdal et les surfaces sur lesquelles ils ont pris naissance;

7°. Enfin, si ce phénomène joue un rôle quelconque dans les explosions fulminantes des chaudières à vapeur.

§ I. — *Quelle est la dernière limite de température à laquelle l'eau peut passer à l'état sphéroïdal?*

D'après la plupart des physiciens, la température blanche est nécessaire pour que l'eau présente le phénomène en question, et il cesse près de la température du *rouge brun*, c'est-à-dire que l'eau s'étale sur la surface de la capsule, qu'elle la mouille, qu'elle bout et s'évapore rapidement. On va voir qu'il n'en est point ainsi.

Première expérience. — On fait chauffer avec précaution, sur une lampe à alcool à double courant d'air, une capsule en plomb, et l'on y projette une ou deux gouttes d'eau au moyen d'une pipette terminée par une ouverture capillaire. Les petites gouttelettes de liquide roulent çà et là à la surface de la capsule, puis se réunissent en un seul globule qui s'évapore très-lentement ; or, on sait que le plomb fond à + 260 degrés, donc l'eau peut passer à l'état sphéroïdal à

une température très-inférieure à celle du rouge blanc et même du rouge sombre, évalué à + 700 degrés. Mais cette limite n'est point la dernière, ainsi que le prouve l'expérience suivante.

Deuxième expérience. — Une capsule hémisphérique en platine, du poids de 58 grammes et du diamètre de $0^m,082$, a été chauffée dans un bain d'huile jusqu'à 200 degrés, et de l'eau projetée dans cette capsule a passé à l'état sphéroïdal presque aussi facilement que dans la capsule en plomb. Alors, j'ai laissé refroidir le bain, projetant de temps à autre de petites gouttelettes d'eau dans la capsule, et j'ai pu descendre ainsi jusqu'à 171 degrés. Mais, à cette dernière température, on éprouve de très-grandes difficultés pour empêcher l'eau de mouiller la capsule ; cependant j'y suis parvenu en prenant quelques précautions que je crois devoir indiquer ici. On fait monter seulement une ou deux gouttes d'eau dans la pipette, on la prend avec le pouce et les trois derniers doigts de la main, et l'on bouche son ouverture supérieure avec l'index. Alors, par un mouvement analogue à celui qu'on fait pour secouer une plume, on imprime des secousses assez fortes à la pipette, qui laisse échapper l'eau qu'elle contient en gouttelettes très-fines, dont la réunion constitue un sphéroïde d'eau d'une fixité que l'on croirait permanente, tant son évaporation se fait avec lenteur.

Troisième expérience. — On fait passer une goutte d'eau à l'état sphéroïdal dans une capsule en argent parfaitement polie et chauffée à 200 degrés, puis on transporte cette capsule, avec précaution, dans un bain d'huile à 150 degrés, et l'on observe ce qui se passe. L'eau se maintient à l'état sphéroïdal jusqu'à ce que la température soit descendue à 142 degrés; alors elle mouille la capsule et s'évapore rapidement. Jusqu'ici il ne m'a pas été possible de descendre au-dessous de cette température, qui me paraît être la dernière limite à laquelle l'eau peut passer à l'état sphéroïdal. Tou-

tefois, je n'oserais affirmer qu'il ne serait pas possible d'obtenir un résultat positif au dessous de cette température, surtout en employant des quantités d'eau très-minimes.

Quatrième expérience. — On a vu dans les expériences précédentes que l'eau pouvait passer à l'état sphéroïdal à 171 degrés. Il était intéressant de rechercher pour d'autres corps si cette température était proportionnelle à celle de l'ébullition, et j'ai reconnu qu'il en était ainsi pour l'alcool absolu et l'oxyde d'éthyle. J'ai pu les faire passer l'un et l'autre à l'état sphéroïdal dans une capsule chauffée, pour le premier à 134 degrés, et pour le second à 61 degrés.

Cinquième expérience. — L'acide sulfureux anhydre ne paraît pas soumis à la même loi. Les difficultés que l'on éprouve lorsqu'on expérimente avec ce corps ne m'ont pas permis de fixer la température minimum à laquelle il peut passer à l'état sphéroïdal, je sais seulement qu'elle est très-inférieure à 100 degrés, car si l'on place une grande capsule dans un poêlon d'eau bouillante, on peut facilement y faire passer l'acide sulfureux à l'état sphéroïdal, même en grandes masses (plusieurs grammes); mais il s'hydrate rapidement en absorbant et en congelant la vapeur d'eau. Finalement, on retire de la capsule un glaçon dont la température est extrêmement froide.

La congélation de la vapeur d'eau dans l'eau bouillante! C'est quelque chose de nouveau et d'inattendu.

Il est probable que la densité de l'acide sulfureux exerce quelque influence sur la température nécessaire, pour qu'il passe à l'état sphéroïdal. Ce point de physique sera l'objet de nouvelles expériences lorsque la saison le permettra.

Mais sauf quelques exceptions qui se trouvent dans les gaz permanents liquéfiés, on peut poser en principe que *la température nécessaire pour faire passer les corps à l'état sphéroïdal doit être d'autant plus élevée que leur point d'ébullition l'est davantage.* M. Baudrimont a fait cette remarque à l'époque où je la faisais moi-même.

§ II. — *Quelle est la loi de l'évaporation de l'eau à l'état sphéroïdal?*

Klaproth, qui a cherché la loi de l'évaporation de l'eau projetée sur une surface incandescente, a trouvé qu'elle était d'autant plus rapide que le métal était plus *refroidi*. Voici comment il a expérimenté. Il a pris une cuiller en fer poli, il l'a fait chauffer à blanc, puis il l'a retirée du feu et il y a projeté une goutte d'eau dont l'évaporation a duré

la première.....	40ˢ
la deuxième.....	20
la troisième....	6
la quatrième....	4
la cinquième....	2
la sixième......	0

Ces résultats ne pouvaient guère être mis en doute, étant annoncés par Klaproth; aussi ont-ils été reproduits par la plupart des physiciens. On va voir cependant qu'ils étaient complétement erronés, et que l'évaporation est d'autant plus rapide que le métal est plus *chaud*.

Les expériences qui vont suivre ont été faites dans la capsule qui a servi dans la deuxième expérience. Cette capsule chauffée à une température donnée, on y faisait tomber, à l'aide d'une pipette, 0ᵍ,10 d'eau, et on notait le temps qu'elle mettait à disparaitre.

Sixième expérience. — La capsule étant chauffée à 200 degrés, l'eau s'est évaporée

A en	3ᵐ 7ˢ
B	3. 2
C	4.12
	10.31
Moyenne......	3.30

Septième expérience. — La capsule étant chauffée à 400 degrés, l'eau s'est évaporée

A en	1ᵐ 32ˢ
B	1. 28
C	1. 32
	4. 32
Moyenne...	1. 31

Huitième expérience. — La capsule étant chauffée au rouge sombre, l'eau s'est évaporée

A en	1^m 12^s
B	1. 12
C	1. 15
	3. 39
Moyenne.....	1. 13

Neuvième expérience. — La capsule étant chauffée au rouge vif, l'eau s'est évaporée

A en	0^m 50^s
B	0. 51
C	0. 49
	2. 30
Moyenne....	0. 50

La même quantité d'eau, 0,10, s'évapore par ébullition en 4 secondes, d'où il suit que l'évaporation de l'eau à l'état sphéroïdal, dans une capsule chauffée à 200 degrés, est cinquante fois plus lente que par ébullition sous la pression normale de l'atmosphère.

Mais tous ces résultats peuvent varier dans certaines limites par suite de l'état hygrométrique de l'air, de sa pression, des courants plus ou moins rapides qui peuvent exister dans le lieu où l'on expérimente; par suite aussi de la forme de la capsule, de son poli, de sa capacité, de l'épaisseur de ses parois, etc.

Les résultats qu'on vient de lire diffèrent entièrement, ainsi que je l'ai déjà dit, de ceux obtenus et consignés par Klaproth. Cette différence radicale proviendrait-elle de la nature du vase ayant servi à l'expérimentation? On pourrait le croire, le fer s'oxydant à une haute température, et la présence d'un oxyde adhérant pouvant fausser les résultats. Des expériences étaient donc nécessaires pour décider s'il en était ainsi, et celles qui suivent ont été entreprises dans ce but.

Dans un cylindre en fonte de $0^m,057$ de longueur et de $0^m,076$ de diamètre, on a creusé un segment de sphère de la

profondeur de $0^{m},028$ et de la capacité de 57 centimètres cubes. Cette espèce de creuset a été chauffée au rouge vif, puis retirée du feu et nettoyée avec soin avant chaque expérience au moyen d'une gratte-brosse en fer, puis enfin on y a fait tomber quelques gouttes d'eau mesurées dans une pipette et pesant $0^{g},32$.

Dixième expérience.

A	l'eau s'évapore en	0^{m} 55^{s}
B		0. 59
C		1. 2
D		1. 14
E		1. 21
F		1. 45
G		1. 50
H		2. 1
I		2. 16
J	Cette expérience a été annulée, la capsule ayant été mouillée.	

§ III. — *Quelle est la température des corps à l'état sphéroïdal? Quelle est celle de leur vapeur?*

La température de l'eau à l'état sphéroïdal, selon quelques observateurs, est très-voisine de celle de son ébullition; elle n'en diffère que par une fraction infiniment petite. D'autres l'ont trouvée de 36 à 50 degrés. Il résulte de mes expériences qu'elle est de 96 à 98 degrés, mais je crois qu'elle est réellement de 96,5, l'oscillation de la colonne thermométrique étant due à des bouffées de vapeur qui traversent le sphéroïde de temps à autre. J'ai essayé de plusieurs méthodes, de plusieurs procédés pour mesurer cette température; mais un seul de ces procédés m'ayant complétement réussi, ce sera le seul aussi que je décrirai. Le voici :

Onzième expérience. — Une capsule hémisphérique en argent de $0^{m},043$ de diamètre intérieur, du poids de 45 gr. et de la capacité de 23 cent. cubes, est placée au milieu de la flamme d'un bon éolipyle à jet vertical. Aussitôt qu'elle est rouge, on verse, avec précaution, 12 à 15 gr. d'eau

distillée dans laquelle on plonge la boule d'un thermomètre construit pour cette expérience. Il monte toujours jusqu'à 96°,5, souvent jusqu'à 100 degrés, quelquefois jusqu'à 102 degrés. Cependant l'eau ne bout pas, mais elle est agitée par des bouffées de vapeur qui, ne pouvant se dégager que difficilement contre les parois de la capsule, traverse l'eau en frappant la boule du thermomètre, d'où l'indication supérieure au point d'ébullition de l'eau. Une autre cause d'erreur se trouve dans la haute température du milieu dans lequel plonge la tige du thermomètre. On verra plus bas que l'équilibre de chaleur qui ne s'établit pas entre l'eau et la surface incandescente s'établit toujours entre la vapeur et cette surface.

Le thermomètre étant à l'une des températures comprises entre 96 et 102 degrés, on éteint la flamme de l'éolipyle. Alors le dégagement de vapeur est peu considérable et il s'effectue facilement autour des parois de la capsule; aussi le thermomètre descend-il rapidement à 96°,5 où il se maintient fatalement pour ainsi dire, tant que l'eau est à l'état sphéroïdal; mais lorsqu'elle vient à changer d'état, si la capsule est encore assez chaude pour la porter à l'ébullition, et elle l'est presque toujours, le thermomètre remonte à 100 degrés, pour redescendre aussitôt suivant les lois connues du refroidissement.

Il y aurait bien quelques corrections à faire, si la tige du thermomètre était isolée, mais on peut s'assurer par le toucher que sa température est très-voisine de celle de l'eau dans laquelle la boule est plongée. Les corrections sont donc inutiles, car elles seraient à peu près insignifiantes.

Cette expérience ayant été répétée et variée un grand nombre de fois, je pensai que les autres corps à l'état sphéroïdal pouvaient, comme l'eau, rester constamment à une température inférieure à celle de leur ébullition, et des expériences nombreuses m'ont appris qu'il en était ainsi pour l'alcool absolu, l'oxyde d'éthyle, le chlorure d'éthyle et l'acide sulfureux anhydre.

La boule d'un thermomètre plongée dans le liquide à l'état sphéroïdal indique la température

dans l'alcool absolu...........	+ 75°,5
dans l'oxyde d'éthyle..........	+ 34 ,25
dans le chlorure d'éthyle.......	+ 10 ,5
dans l'acide sulfureux.........	— 10 ,5

Je pense que l'on peut déduire de ces cinq observations cette loi remarquable : *Les corps à l'état sphéroïdal restent constamment à une température inférieure à celle de leur ébullition, quelle que soit la température du vase qui les contient.*

Je dois faire observer qu'il ne faut pas chauffer la capsule à une aussi haute température pour les quatre dernières expériences que pour l'eau. Cela n'est pas nécessaire, et une haute température aurait l'inconvénient de faire brûler avec flamme les composés combustibles ; je dis avec flamme, car ils brûlent constamment sans flamme dans ces expériences, ce dont on peut s'assurer en opérant dans l'obscurité. Le résultat de cette combustion avec l'alcool, l'esprit de bois et l'oxyde d'éthyle, est de l'eau, de l'aldéhyde et un acide fort énergique. Tous ces produits feront l'objet d'un examen spécial dans la deuxième partie de ce Mémoire.

En opérant avec l'oxyde d'éthyle, on observe dans quelques circonstances fort rares et qui me sont encore inconnues, un phénomène de lumière très-éclatant qui rappelle la combustion du charbon par l'oxygène ou les chlorates ; mais ce phénomène brillant ne se produit que rarement, et, je le répète, j'ignore quelles sont les circonstances qui favorisent sa production. La dernière fois que j'ai observé ce fait curieux, c'était dans mon laboratoire, en présence de MM. A. Boutan, E. Cornuéjouls, P. Deschanel et A. Bertin, tous les quatre élèves de l'École normale. Quelques jours auparavant j'avais été assez heureux pour faire naître ce phénomène sous les yeux de M. Payen.

Les expériences qui se font avec l'acide sulfureux sont si remarquables, et leurs résultats si imprévus, que je crois devoir entrer dans quelques détails à leur égard.

La première fois que j'eus l'idée de projeter de l'acide sulfureux anhydre dans une capsule incandescente pour l'étudier à l'état sphéroïdal, j'étais loin d'espérer que je réussirais immédiatement, et cependant je parvins, dès la première expérience, à obtenir la congélation de l'eau; aussi j'éprouvai ce jour-là une de ces jouissances de laboratoire qui ne sont connues que des physiciens et des chimistes....

Après avoir préparé une centaine de grammes d'acide sulfureux bien sec, j'entrepris la série d'expériences qui suivent.

Douzième expérience. — On fait rougir à blanc une capsule en platine, et l'on y verse quelques grammes d'acide sulfureux anhydre. En observant le col du ballon contenant l'acide sulfureux à la partie qui correspond à la main, on voit bouillir rapidement cet acide, qui cesse immédiatement de bouillir lorsqu'il est dans la capsule, et il offre à l'œil de l'observateur tous les phénomènes physiques que présente l'eau. Son évaporation surtout se fait avec une lenteur incroyable et sans aucun signe d'ébullition. Opère-t-on par un temps humide, l'acide sulfureux s'opalise et perd de plus en plus sa transparence; puis il se solidifie, et l'on reconnaît avec étonnement que ce solide est presque entièrement composé d'eau. Le résultat serait différent, si l'on expérimentait dans un air très-sec, alors l'acide sulfureux ne se solidifie pas, et il s'évapore sans laisser de résidu.

Avant de passer à une autre expérience, faisons remarquer que l'acide sulfureux bouillant se refroidit dans une capsule incandescente. Il en est de même pour les autres corps; l'eau bouillante, par exemple, traitée comme l'acide sulfureux, descend immédiatement à $+ 96°,5$.

Treizième expérience. — On verse goutte à goutte de l'eau distillée dans de l'acide sulfureux à l'état sphéroïdal,

et cette eau se congèle instantanément, même quand la capsule est chauffée à blanc.

Quatorzième expérience. — On plonge pendant une demi-minute environ la boule d'un petit matras contenant 1 gramme d'eau distillée dans de l'acide sulfureux à l'état sphéroïdal, puis on l'en retire, on le casse et *on y trouve un petit morceau de glace.*

Ainsi, dans cette expérience, on voit dans le même moment et dans le même vase l'équilibre de chaleur s'établir immédiatement entre l'eau et l'acide sulfureux, et cet équilibre ne pouvait pas s'établir entre l'acide et la capsule.

La cause de la congélation de l'eau dans de l'acide sulfureux est, du reste, facile à comprendre; il suffit de se rappeler la loi de la température des corps à l'état sphéroïdal formulée plus haut. (*Voyez la onzième expérience.*)

L'illustre Robiquet ne se trompait donc pas quand il disait dans son Rapport à l'Académie : « Ces phénomènes » méritent une attention bien sérieuse, et leur étude pro- » met d'importants résultats (1). »

Les expériences qui précèdent, particulièrement la douzième, ne m'autorisent-elles pas à dire que l'acide carbonique solide de M. Thilorier n'est autre chose que de l'hydrate d'acide carbonique, et que cet acide n'a été vu jusqu'ici qu'à l'état gazeux et à l'état sphéroïdal? L'analogie me paraît frappante. Au reste, je me propose d'étudier cet acide sous ce point de vue, ainsi que le chlore, l'ammoniaque, le cyanogène, etc.

Quinzième expérience. — On fait chauffer à blanc la moufle d'un fourneau à coupelle; on y fait rougir une capsule en platine dans laquelle on verse 1 gramme d'acide sulfureux anhydre; puis on repousse la capsule au fond de la moufle, dont on ferme l'ouverture en se ménageant un

(1) Voyez le *Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des Sciences,* séance du 9 mars 1840.

petit espace pour observer l'acide sulfureux et livrer passage à l'air. Si le temps est sec, il s'évapore lentement sans bouillir, absolument comme à l'air libre, quoiqu'il soit soumis à une température excessivement élevée et à l'action de rayons calorifiques qui se croisent dans tous les sens; mais, si le temps est humide, l'eau hygroscopique va se congeler dans l'acide sulfureux au fond de la moufle, et, finalement, *on retire de la capsule un petit glaçon d'un froid brûlant !*

Seizième expérience. — L'expérience qui précède est à peine croyable. Celle-ci l'est moins encore. On pose sur la platine d'une machine pneumatique un morceau de brique disposé de telle sorte qu'il ne puisse boucher l'ouverture du conduit destiné au passage de l'air; tout autour de cette brique on étend une couche de bioxyde de plomb très-sec destiné à absorber l'acide sulfureux. Les choses étant ainsi disposées, on fait rougir à blanc un autre morceau de brique dans lequel on a creusé d'avance une cavité égale à la convexité d'une capsule quelconque; cette capsule est placée dans la cavité qui lui est destinée, on y verse quelques grammes d'acide sulfureux anhydre, et le tout est placé sur la brique froide et recouvert du récipient dans lequel on fait le vide le plus rapidement possible.

L'acide sulfureux qui devrait, pour ainsi dire, faire explosion, ne bout pas et s'évapore lentement comme dans une capsule chauffée à blanc, comme dans la moufle du fourneau à coupelle; et, chose remarquable, si l'on opère par un temps humide, le peu d'eau contenu dans l'air du récipient va se congeler dans le sphéroïde d'acide sulfureux, dont il trouble la transparence.

L'éther, l'alcool et l'eau se comportent absolument comme l'acide sulfureux dans le vide.

Ces expériences, comme on le voit, ouvrent un vaste champ de recherches aux expérimentateurs.

Maintenant que la température des corps à l'état sphé-

roïdal est connue, je vais chercher celle de la vapeur qu'ils fournissent.

Dix-septième expérience. — Une chaudière pyriforme, en cuivre rouge, de la capacité de 250 cent. cub., est placée, au moyen d'un support, sur la flamme d'une lampe à alcool à double courant; lorsqu'elle est rouge, on y verse, avec une pipette, de 10 à 15 gr. d'eau distillée qui prend l'état sphéroïdal. Alors on descend dans la chaudière un thermomètre disposé à l'avance et de manière qu'il soit le plus près possible de l'eau sans y toucher, puis on observe la colonne thermométrique; on la voit monter rapidement jusqu'à 150, 200, 300 degrés et au delà, suivant l'intensité de la flamme.

Dix-huitième expérience. — On la prépare comme la précédente, et lorsque le thermomètre indique la température de 200 degrés, on soustrait la chaudière à l'action de la lampe, et bientôt après l'eau change d'état, mouille les parois de la chaudière et bout fortement, et le thermomètre descend tout à coup à 100 degrés, conformément aux lois de l'équilibre de chaleur.

Dix-neuvième expérience. — On fait chauffer à blanc un petit obus et on y verse 15 à 20 grammes d'eau distillée qui passe à l'état sphéroïdal. La vapeur qu'elle fournit se décompose et donne naissance, d'une part, à de l'oxyde de fer, et de l'autre, à un courant d'hydrogène qui s'enflamme ordinairement au niveau de l'œil de l'obus.

Ces propriétés de l'eau à l'état sphéroïdal qui ont été soupçonnées par M. Lechevalier, officier d'artillerie, puis niées formellement depuis, par d'autres physiciens, sans réclamation de la part de M. Lechevalier, sont des faits actuellement incontestables et des faits capitaux, car ils montrent que le principe de l'équilibre du calorique et de l'équilibre de tension, qui est fondamental, n'existe pas pour les corps à l'état sphéroïdal, ainsi que je m'en suis assuré maintes fois, comme on le verra dans le paragraphe qui traite de l'explosion des chaudières à vapeur.

§ IV. — *Le calorique rayonnant traverse-t-il les corps à l'état sphéroïdal sans s'y combiner, ou bien est-il réfléchi par ces corps?*

Tous les physiciens ont admis jusqu'ici que les rayons calorifiques traversaient l'eau à l'état sphéroïdal sans s'y combiner et que c'était la cause de la lenteur de son évaporation ; c'était une erreur (1).

Vingtième expérience. — On fait rougir une capsule en platine, et au moyen d'un support on place la boule d'un tout petit matras, contenant 1 centimètre cube d'eau à 0,002 du fond de la capsule. Le calorique rayonnant se combine à la paroi du matras, celle-ci échauffe la première couche d'eau qui est remplacée par une autre, etc., et l'eau ne tarde pas à bouillir avec beaucoup de force. Alors on enlève le matras et on y introduit une nouvelle quantité d'eau pour recommencer l'expérience de la manière suivante :

Vingt et unième expérience. — La capsule étant rouge, on y verse une certaine quantité d'eau qui passe à l'état sphéroïdal. On place la boule du matras au milieu du sphéroïde, et aucun signe d'ébullition ne se manifeste dans l'eau qu'il contient; donc les rayons calorifiques ne traversent pas le sphéroïde, donc ils sont réfléchis.

Vingt-deuxième expérience. — La même que la précédente. Mais avant de placer le matras dans le sphéroïde, on projette dans celui-ci de la sciure de bois, du sable, de la limaille de fer, du verre pilé ou toute autre substance insoluble, et l'eau du matras ne bout pas plus dans cette expérience que dans la précédente; donc, etc.

M. Marchand, de Berlin, a publié, en 1840, une Note sur les phénomènes que présente l'alcool à l'état sphéroïdal, et il a annoncé qu'une pincée de sable empêchait le phé-

(1) Des raisons particulières m'obligent à dire que j'étudie cet ordre de phénomènes depuis 1836, et qu'une première Note sur l'éther a été imprimée dans un journal scientifique vers la fin de l'année 1837.

nomène de se produire, mais j'ai toujours vu le contraire. Comme il ne s'agit ici que d'un fait matériel, tout le monde peut décider qui, de M. Marchand ou de moi, se trompe (*Voyez* la Note qui se trouve à la page 363).

Vingt-troisième expérience. — On délaye du noir de fumée dans de l'eau pour en faire une bouillie claire et on la projette dans une capsule rouge de feu pour la faire passer à l'état sphéroïdal, puis on plonge dans le sphéroïde la boule du matras qui a servi dans les expériences précédentes, et l'eau qu'il contient reste toujours sans bouillir; donc, etc.

D'ailleurs la boule d'un thermomètre, plongée dans cette bouillie, n'indique que la température de l'eau à l'état sphéroïdal. Il n'est pas inutile de rappeler ici que le noir de fumée est le corps le plus absorbant que l'on connaisse.

Mais si au lieu de projeter des substances insolubles dans l'eau à l'état sphéroïdal, on y projette des sels solubles, sa température croît proportionnellement à celle de son ébullition. Ainsi, une solution de chlorure de sodium contenant 29 pour 100 de ce sel et qui bout à 108°,5, donne, à l'état sphéroïdal, la température de 104 degrés et une fraction.

Il est à remarquer que le sable, la limaille de fer, le verre, etc., qui, en vertu de la pesanteur et de leur densité, devraient rester en contact avec la capsule, n'y restent pas; ces corps sont attirés et enveloppés par les sphéroïdes qu'ils accompagnent dans tous leurs mouvements jusqu'à leur entière évaporation. Les molécules de ces corps se rapprochent de plus en plus, et il reste sur la capsule soit un hémisphère, soit une coupe, soit un disque percé ou non d'un disque central.

Ainsi il est positivement établi que les corps à l'état sphéroïdal réfléchissent les rayons calorifiques quand ils ont atteint leur température maximum, température qui est toujours inférieure à celle de leur ébullition. N'est-il pas évident que, si les corps à l'état sphéroïdal ne réfléchissaient

pas le calorique, la congélation de l'eau serait impossible dans la quatorzième expérience?

Cette propriété remarquable, de réfléchir absolument le calorique, qui est un des caractères des corps à l'état sphéroïdal, achève de confirmer l'hypothèse la plus hardie de ce siècle sur la température et sur la constitution physique du soleil. Cette hypothèse, qui est due à Herschel, avait acquis déjà un grand degré de probabilité par les expériences polariscopiques de M. Arago. Cette hypothèse sera l'objet d'une discussion approfondie dans la troisième partie de ce Mémoire.

§ V. — *Tous les corps peuvent-ils passer à l'état sphéroïdal?*

Tous les liquides indistinctement, même les huiles fixes, contrairement à l'assertion de M. Muncke, peuvent passer à l'état sphéroïdal. Il en est de même de tous les solides volatils et l'on peut dire que tous le sont. La cire et les corps gras ne font pas exception. La température nécessaire pour faire passer les corps à l'état sphéroïdal doit être d'autant plus élevée que leur point d'ébullition l'est davantage (*voyez* le § I), ou que la température à laquelle ils se décomposent est plus haute. Il faut faire une distinction de quelque importance. Je ne crois pas que les corps gras soient suseptibles d'ébullition, et il en est de même de la plupart des sels ammoniacaux. Ces sortes de combinaisons se décomposent à une température plus ou moins élevée, mais elles ne bouillent pas dans le sens rigoureux du mot. Que l'on mette de l'eau dans un vase et de l'huile d'amandes douces dans un autre, et qu'on les place tous les deux sur un foyer, on reconnaîtra facilement que ma remarque est fondée. C'est donc à tort qu'on dit : L'huile de lin bout à 316 degrés. Il faut dire : L'huile de lin se décompose à 316 degrés.

Je reviens à l'état sphéroïdal.

Vingt-quatrième expérience. — On prend une capsule

en platine presque plane, on la fait rougir sur un éolipyle et on y projette 1 gramme environ d'iode qui passe immédiatement à l'état sphéroïdal. Des vapeurs d'iode rares et transparentes entourent le sphéroïde et se dégagent de la capsule d'une manière assez régulière. On éteint l'éolipyle, et un instant après l'iode passe à l'état liquide ordinaire, s'étale sur la capsule, bout avec force et donne naissance à un volume considérable de vapeurs du plus bel effet.

On juge à merveille, avec l'iode, de la différence qui existe entre l'évaporation d'un corps à l'état sphéroïdal et l'évaporation du même corps par ébullition; elle est parfaitement tranchée.

Cette expérience est très-brillante et peut être facilement répétée dans un cours.

Le sublimé corrosif à l'état sphéroïdal est transparent comme de l'eau, il ne se décompose pas; il en est de même du calomel.

Le chlorure sodique, le chlorure et le carbonate ammonique ne se décomposent pas non plus.

Le chlorure de carbone brûle *quelquefois* avec une belle flamme violette. Quand il s'évapore sans s'enflammer, il reste du charbon sur la capsule. En général, dans tous les corps qui contiennent du carbone, c'est ce corps qui brûle le dernier.

Je pourrais citer cent autres substances sur lesquelles j'ai expérimenté, mais cela serait inutile ici, en ce sens qu'il en sera longuement question dans la seconde partie de ce Mémoire.

Je ne citerai plus que l'azotate ammonique qui se décompose sans s'enflammer, ainsi qu'on le va voir un peu plus bas.

Vingt-cinquième expérience. — On met 1 gramme environ d'azotate d'ammoniaque dans une capsule en platine et on la chauffe. L'azotate fond, puis il brûle; c'est de là que lui est venu le nom sous lequel il était anciennement connu : *nitrum flammans*.

Vingt-sixième expérience. — On fait rougir une capsule

en platine et on y projette de l'azotate d'ammoniaque qui se décompose à la manière des huiles fixes sans laisser de résidu, mais il ne brûle pas. Les produits de cette décomposition seront examinés dans la seconde partie de ce Mémoire.

Les deux expériences qui précèdent montrent tout le parti que les chimistes pourront tirer de ce nouveau mode d'action de la chaleur sur les corps.

Je n'entrerai pas dans plus de détails sur ce point et je terminerai ce paragraphe comme je l'ai commencé, en répétant que tous les corps peuvent passer à l'état sphéroïdal.

§ VI. — *Y a-t-il ou non contact entre les corps à l'état sphéroïdal et les surfaces sur lesquelles ils ont pris naissance?*

Vingt-septième expérience. — Cette expérience doit être faite pendant la nuit ou dans un appartement noir. On fait chauffer une capsule plane en argent, et l'on y projette une ou deux gouttes d'eau; d'un côté de la capsule, on place une bougie de manière que le milieu de la flamme se trouve au niveau de la capsule; de l'autre, on cherchera à voir la lumière de la bougie entre le sphéroïde et la capsule, et on la voit parfaitement, sans aucune interruption : ce fait peut s'expliquer, en admettant, soit que le globule reste constamment à une petite distance de la paroi, soit au contraire qu'il fait des oscillations rapides en touchant et s'écartant de la paroi. Je suis porté à croire, par plusieurs observations que je décrirai plus tard, que c'est le premier cas qui a lieu.

Si l'on élève la bougie, on voit se former, de l'autre côté du sphéroïde, un cône de lumière dont la base se trouve à la demi-circonférence de la goutte d'eau, celle-ci agissant comme une lentille biconvexe.

Vingt-huitième expérience. — On trace sur une capsule en argent des lignes parallèles très-fines et très-rapprochées avec du sulfhydrate ammonique. Quand elles sont sèches, on laisse tomber une goutte d'eau sur ces lignes, et l'on

reconnaît que leur épaisseur et leur distance n'ont pas varié. Alors on fait chauffer la capsule, et l'on y projette quelques gouttes d'eau qui passent à l'état sphéroïdal; on examine les mêmes lignes au travers du sphéroïde, et l'on reconnaît qu'elles sont considérablement amplifiées, ainsi que l'intervalle qui les sépare.

Vingt-neuvième expérience. — On fait rougir la même capsule, et l'on y projette quelques gouttes d'acide azotique à quelque degré de concentration que ce soit. Cet acide roule sur la capsule sans l'attaquer le moins du monde, et il est très-facile, par ce procédé, de donner à l'acide azotique un degré de concentration tel, qu'il est sans action sur le marbre. Je dirai ici, parce que c'est une propriété générale, que deux liqnides inégalement volatils étant mêlés, c'est le plus volatil qui s'évapore le premier. C'est un excellent moyen de concentration dans certains cas, surtout quand on ne possède que de petites quantités de matière. Pour plus de sûreté, on fait ces concentrations dans des capsules inattaquables à chaud et à froid.

Si l'on fait cette expérience dans un lieu obscur, et dans une capsule n'ayant que 1 millimètre d'épaisseur, et si l'on imprime un mouvement de rotation quelconque au sphéroïde, on remarque, sans étonnement, que les parties correspondantes à l'acide azotique sont à une température plus élevée que les autres; elles sont plus rouges, et, si on les examine avec attention après le refroidissement de la capsule, on trouve leur surface mamelonnée, ayant évidemment subi un commencement de fusion. Cette remarque prouve de nouveau, et surabondamment, que le calorique est réfléchi par les corps à l'état sphéroïdal.

L'acide azotique, quand il est employé au delà de la quantité nécessaire pour former un sphéroïde parfait, contient quelquefois des traces d'argent provenant de l'action de sa vapeur sur ce métal, laquelle remonte dans l'acide comme la vapeur d'eau dans la onzième expérience.

Mais si l'on touche un sphéroïde d'acide azotique avec

une lame d'argent froide, celle-ci est attaquée avec violence; il se dégage du bioxyde d'azote, etc., et il reste de l'azotate d'argent sur la lame.

Trentième expérience. — On remplace la capsule en argent par une capsule en cuivre. Ce métal, rouge de feu, n'est point attaqué; mais si on laisse refroidir la capsule qui contient un sphéroïde d'acide azotique, il arrive un moment où l'acide s'étale à sa surface, et l'attaque avec une extrême violence. Le résultat de cette réaction est bien connu.

J'ai dit que l'acide azotique à l'état sphéroïdal n'attaquait pas le cuivre, et cela est vrai. Quelquefois cependant des parcelles de bioxyde de cuivre se détachent de la capsule et se dissolvent dans l'acide; mais ceci n'est qu'un accident qui ne peut pas détruire le fait principal.

Trente et unième expérience. — L'ammoniaque à l'état sphéroïdal est sans action sur le cuivre; mais si on le touche avec du cuivre froid, et si l'on y projette une parcelle de bioxyde de cuivre, elle acquiert immédiatement la couleur bleue si connue des chimistes.

Trente-deuxième expérience. — L'acide sulfurique très-étendu d'eau, projeté dans une capsule en fer ou en zinc, à une température assez élevée pour qu'il prenne l'état sphéroïdal, ne l'attaque pas, mais il l'attaque violemment lorsqu'il est assez refroidi pour qu'il change d'état moléculaire, et on obtient un sulfate de l'un de ces métaux avec dégagement d'hydrogène.

Trente-troisième expérience. — On fait chauffer une capsule en argent presque plane et on y verse une masse d'eau assez considérable pour former un ellipsoïde très-aplati. D'une autre part, on a un cylindre en fer de 1 centimètre de diamètre et chauffé à blanc, on le plonge dans l'ellipsoïde, et celui-ci (le contact n'étant pas possible) forme autour du cylindre un anneau que j'ai comparé, à tort ou à raison, à l'anneau de Saturne. On sait que Maupertuis a émis

l'opinion que l'anneau de Saturne était formé d'eau congelée, ce qui fut trouvé, dans le temps, très-absurde.

Trente-quatrième expérience. — On fait tomber une ou deux gouttes d'eau sur une planche polie et on cherche à les toucher avec un tube de verre fermé et rouge de feu; l'eau s'écarte du tube qui charbonne un point de la planche, lequel reste intact tant qu'il est assez chaud pour faire prendre l'état sphéroïdal à l'eau; mais quand il ne l'est plus assez, il est *mouillé* par l'eau et il se fendille partout où le contact a eu lieu.

Je pourrais varier et multiplier ces expériences presque à l'infini, mais celles-ci suffisent, je pense, pour établir nettement qu'il n'y a pas de contact entre les corps à l'état sphéroïdal et les surfaces sur lesquelles ils prennent naissance, et que l'intervalle qui les en sépare est mensurable et permanent (1).

(*La suite à un prochain numéro.*)

MÉMOIRE SUR LES OS ANCIENS ET FOSSILES ET SUR D'AUTRES RÉSIDUS SOLIDES DE LA PUTRÉFACTION;

Par MM. J. GIRARDIN et F. PREISSER,

(Lu à l'Académie royale des Sciences, dans la séance du 10 octobre 1842.)

(Extrait.)

Jusqu'ici aucun travail spécial de quelque étendue n'a été entrepris sur le sujet que nous avons voulu éclairer, et on ne trouve dans les ouvrages que quelques analyses isolées d'os anciens ou fossiles, qui n'ont pas permis de tirer des conclusions générales sur les divers genres d'altération que ces produits subissent dans le sol.

Les os sur lesquels nous avons opéré sont de deux sortes : les uns sont des ossements humains provenant de sépultures antiques ou de cavernes à ossements; les autres sont des os d'ani-

(1) La plupart des expériences qui précèdent ont été répétées dans le laboratoire de M. Regnault, au Collége de France, et sous ses yeux. Je ne saurais assez dire combien les conseils de ce savant m'ont été utiles et combien je suis heureux de lui en témoigner publiquement ma reconnaissance.

maux fossiles qui ont séjourné directement dans le sol. Nous avons, en outre, examiné des écailles, un coprolite et de la chair momifiée trouvés dans un ancien tombeau.

I et II. — *Fragments de mâchoire inférieure humaine trouvés, l'un dans le tumulus celtique de Fontenay-le-Marmion, près Caen, l'autre dans un tombeau gallo-romain, à Blainville, près Caen,*

Ces fragments, parfaitement conservés, d'un brun jaunâtre, et encore munis de dents fort belles et entières, nous ont offert la composition suivante :

	Os de Fontenay.	Os de Blainville.
Matière organique ou tissu cellulaire convertible en gélatine..........	9,95	9,12
Sous-phosphate de chaux..........	80,59	80,01
Phosphate de magnésie............	1,22	1,91
Carbonate de chaux..............	8,24	8,96
	100,00	100,00

III. — *Fragments de tibia retirés du même tombeau que la mâchoire de Blainville.*

Ces fragments sont recouverts de petits cristaux nacrés, développés au milieu de la substance de l'os. Les fragments d'os sont d'un brun foncé, très-poreux et peu denses. Ils sont composés de :

Matière organique..........	4,91
Sous-phosphate de chaux....	84,41
Phosphate de magnésie......	0,81
Carbonate de chaux.........	9,87
	100,00

Les petits cristaux nacrés, qui font des prismes hexagones, sont insolubles dans l'eau, mais entièrement solubles dans l'eau aiguisée d'acide azotique. Ils consistent entièrement en phosphate sesquicalcique.

IV. — *Os humains de squelettes celtiques trouvés à Rochemenier, arrondissement de Saumur.*

L'os qui nous a été remis est très-pesant, dur et cassant. Il est formé de deux matières bien distinctes : l'une a la couleur de la sciure de bois; elle est très-dure et cassante; l'autre paraît être une espèce de ciment calcaire, recouvrant une partie de l'os, et qui s'est infiltré dans la cavité médullaire; il est blanchâtre et assez friable.

Nous avons opéré avec soin l'isolement de ces deux matières, pour en faire l'analyse séparément.

A. La substance propre de l'os a la composition suivante :

Matière organique.......	3,8
Sous-phosphate de chaux.	80,2
Carbonate de chaux......	13,2
Phosphate de magnésie...	1,3
Phosphate de fer.........	1,5
	100,0

B. L'espèce de ciment calcaire qui enveloppait une partie de l'os et remplissait toute la cavité médullaire, est formée de :

Carbonate de chaux......	83,75
Silice sableuse...........	14,74
Phosphate de chaux...... } Phosphate de magnésie... }	1,51
	100,00

Il est facile de voir que cette matière est le résultat de l'infiltration des eaux du terrain calcaire dans lequel l'os a été enfoui, et que les traces des phosphates qui sont mêlés au carbonate de chaux et à la silice, proviennent des parties organiques, de la cervelle et des muscles qui ont disparu par la putréfaction.

Les ossements de Rochemenier ne sont donc pas plus *pétrifiés* que tous ceux examinés jusqu'à présent. Ils sont simplement *incrustés* d'un sédiment calcaire amené par les eaux.

V. — *Os humains trouvés dans un tombeau romain, à Lillebonne* (Seine-Inférieure).

Ces os ont une couleur de sciure de bois; ils sont creux, poreux, mais toutefois encore assez durs. Leur analyse nous a fourni :

Matière organique..........	0,81
Sous-phosphate de chaux....	76,38
Carbonate de chaux.........	10,13
Phosphate de magnésie......	8,20
Phosphate de fer............	2,58
Silice.....................	1,90
	100,00

VI.— *Portion de cubitus gauche humain de la caverne à ossements de Mialet* (Gard).

Cet os est friable et cassant, d'un jaune clair, il est creux et vide dans l'intérieur; il est léger et très-poreux. Il est composé de :

Matière organique.......	10,25
Sous-phosphate de chaux.	78,12
Phosphate de magnésie...	2,81
Carbonate de chaux......	8,82
Silice..................	quant. impond.
	100,00

VII.— *Vertèbre d'enfant, trouvée dans un tombeau gallo-romain, à Rouen.*

Cet os, d'un beau vert de chrome, offre une surface luisante et polie; son intérieur, aussi coloré que l'extérieur, est très-poreux; il est fort dur, mais d'une faible densité. Voici sa composition,

qui est très-remarquable :

Matière organique.......	"
Sous-phosphate de chaux.	78,29
Carbonate de chaux......	10,49
Phosphate de magnésie...	7,91
Carbonate de cuivre......	3,31
	100,00

D'où peut provenir l'énorme quantité de carbonate de cuivre qui pénètre et colore si profondément cet os? Lorsqu'on songe que tout le squelette offrait cette même coloration, on peut difficilement admettre que la médaille de Postume, à peine oxydée, conservant les principales formes de ses reliefs sur les deux faces, qu'on a trouvée dans le cercueil, ait été l'unique agent de l'effet dont il s'agit.

VIII. — *Os métacarpien d'ours fossile de la caverne de Mialet* (Gard).

Cet os, très-bien conservé, a une couleur jaune et une densité peu considérable. Il est ainsi composé :

Eau hygrométrique.......	1,30
Matière organique.......	7,17
Sous-phosphate de chaux.	75,45
Phosphate de magnésie...	2,81
Carbonate de chaux......	12,18
Fluorure de calcium.....	1,09
	100,00

IX. — *Défense fossile d'éléphant, trouvée dans un terrain d'alluvion, à Saint-Pierre-sur-Dives* (Calvados).

Les fragments de cette défense sont d'un blanc éclatant et ressemblent à de la craie dure. L'ongle les entame facilement. Leur densité est de 1°,0806. Ils sont ainsi composés :

Matière organique......	traces impondérables.
Sous-phosphate de chaux.	75,91
Carbonate de chaux.....	18,40
Phosphate de magnésie..	3,05
Fluorure de calcium.....	2,64
	100,00

Ces os, comme on le voit, ressemblent à des os calcinés par leur composition. Il est remarquable qu'ils ne renferment pas de silice.

X. — *Vertèbre de Plesiosaurus dolichodeirus, trouvée dans l'argile de Dives* (Oxford clay) *du terrain jurassique.*

Elle est très-pesante, d'un brun noir; elle ressemble presqu'à un minerai de fer; sa surface est couverte de petites mousses roses et

verdâtres; elle est très-dure, et on ne peut la briser en petits fragments que par des chocs répétés. Sa densité est de 2,635. Elle est ainsi composée :

Eau hygroscopique.......	2,20
Matière organique........	4,80
Sous-phosphate de chaux..	54,20
Phosphate de magnésie....	4,61
Phosphate de fer.........	6,40
Carbonate de chaux.......	10,17
Fluorure de calcium......	2,11
Silice..................	9,21
Alumine.................	6,30
	100,00

Cet os est remarquable par la grande quantité de phosphate de fer qu'il renferme, et surtout par la présence d'une aussi forte proportion de silice et d'alumine.

XI et XII. — *Grand os du Pœkilopleuron Bucklandii, des carrières de la Maladrerie, calcaire de Caen* (terrain jurassique).

	Tissu spongieux de l'os.	Tissu compacte de l'os.
Eau hygroscopique......	quantité insens.	quant. insens.
Matière organique......	1,25	1,30
Sous-phosphate de chaux.	74,80	71,12
Carbonate de chaux.....	20,43	25,31
Fluorure de calcium....	1,50	0,86
Phosphate de fer........	1,21	0,12
Silice.................	0,81	1,29
	100,00	100,00

XIII, XIV et XV. — *Os d'Ichthyosaurus.*

	Portion de côte trouvée dans l'argile de Dives.	Port. de côte trouvée dans la craie chloritée.	Fragm. d'os de la tête tr. dans le calc. jurassique.
Eau hygroscopique........	quant. ins.	quant. ins.	0,60
Matière organique.........	1,34	8,19	7,07
Sous-phosphate de chaux..	46,00	76,00	70,11
Phosphate de magnésie....	1,00	1,08	1,45
Carbonate de chaux.......	31,09	10,00	17,12
Phosph. de fer et de mang..	16,11	de fer seul. 0,70	
Fluorure de calcium......	1,02	1,02	1,65
Silice..................	3,21	av. alumin. 3,01	2,00
	100,00	100,00	100,00

Les côtes trouvées dans l'argile de Dives sont excessivement dures, très-denses, grisâtres, et elles rendent un son pour ainsi dire métallique. La moelle a été entièrement remplacée par une substance cristalline qui n'est autre chose qu'un mélange de silice et de carbonate de chaux. La dureté et la densité de ces os

sont dues à l'énorme proportion de phosphates métalliques qu'ils renferment. Les côtes trouvées dans la craie chloritée sont moins dures, d'un gris jaunâtre; elles sont entourées d'un ciment calcaire parsemé de petits fragments de silice. Les os de la tête sont très-denses et d'une couleur de sciure de bois.

XVI. — *Os de lamentin, du terrain tertiaire des environs de Valognes* (Manche).

Ces os, très-denses, d'une grande compacité et d'un jaune brunâtre, sont ainsi composés :

Matière organique...........	"
Sous-phosphate de chaux.....	76,40
Phosph. de fer et de mangan..	5,71
Carbonate de chaux..........	0,97
Fluorure de calcium.........	9,12
Silice......................	7,80
	100,00

XVII. — *Fragment roulé, très-probablement de l'otarie à crinière, du détroit de Magellan.*

Cet os a tout à fait l'apparence d'un fragment de pierre siliceuse arrondie, et l'on ne s'aperçoit de sa texture organique et cellulaire qu'en l'examinant attentivement. Il est compacte et très-dur; il est complétement infiltré. D'un côté surtout, l'infiltration des substances siliceuses est telle, que cette partie semble ne former qu'un morceau de silice blanche. Une partie de l'os silicifié présente des zones verdâtres analogues à celles que l'on remarque dans le fluorure de calcium, et en effet nous y avons reconnu ce sel en grande quantité, associé à beaucoup de silice libre.

La partie moins infiltrée a la composition suivante :

Matière organique....	1,17
Sous-phosphate de chaux....	61,19
Phosphate de magnésie......	0,95
Carbonate de chaux.........	14,48
Silice et fluorure de calcium.	22,21
	100,00

XVIII et XIX.

	Fragments d'écailles de Teleosaurus trouvés dans le calcaire jurassique.	Écaille non fossile du crocodile vulgaire du Sénégal.
Matière organique..	1,50	1,15
Sous-phosphate de chaux....	72,36	70,92
Phosphate de magnésie......	1,46	1,20
Phosphate de soude..........	2,91	3,25
Carbonate de chaux.........	11,27	10,27
Silice.......................	10,50	13,21
	100,00	100,00

XX. — *Coprolite d'Ichthyosaurus de Lyme-Regis* (Angleterre).

Ce coprolite, qui a la grosseur d'une petite noix, une couleur brune foncée et une très-grande dureté, est pénétré d'écailles de poisson, en partie noires et en partie brillantes. Nous y avons trouvé :

Sous-phosphate de chaux (beaucoup),
Carbonate de chaux,
Urate d'ammoniaque,
Urate de chaux,
Silice,
Oxalate de chaux (en petite quantité),
Sulfate alcalin,
Écailles de poisson.

C'est le phosphate de chaux qui prédomine dans la masse; les autres substances sont citées dans l'ordre de leur plus grande proportion. Nous n'avons pas cru devoir faire une analyse quantitative, par la raison qu'il n'y a aucune homogénéité dans la masse du coprolite, et que chaque échantillon doit présenter de grandes variations dans les rapports de ses principes constituants.

XXI. — *Chair momifiée, provenant de cadavres inhumés dans l'église de Saint-Pierre de Caen.*

Cette substance, analogue à celle que les anciens chimistes ont désignée sous le nom de *terreau animal*, est bien certainement le résidu solide de la putréfaction de toutes les parties molles et liquides des cadavres, et notamment de la chair qui en fait la majeure partie. Elle est d'un noir rougeâtre, en masse poreuse et friable, ressemblant assez à du terreau consommé ou à certaines variétés de tourbes; elle est parsemée de particules terreuses d'un blanc grisâtre, qui ne sont autre chose qu'un mélange de carbonate et de phosphate de chaux. Elle brûle difficilement, en répandant une odeur désagréable, ammoniacale, et elle laisse un résidu salin s'élevant à 39 pour 100 de la masse totale.

L'eau bouillante se colore sensiblement par son contact avec cette substance; elle lui enlève 2,72 pour 100 de matières salines qui consistent en carbonate de potasse, chlorure de sodium et de potassium, sulfate de potasse, phosphate de soude, et un sel ammoniacal, avec des traces d'une matière organique précipitable en flocons rouges-bruns par les acides.

L'éther alcoolisé lui enlève 12,71 pour 100 de matières organiques, qui consistent en savon ammoniacal et en une espèce de résine non soluble dans les alcalis.

L'acide azotique se colore rapidement en rouge foncé, par son contact avec la chair momifiée.

Traitée par une solution de potasse faible et bouillante, elle s'y dissout en partie en répandant une odeur ammoniacale, et en se colorant en brun rouge. Les acides précipitent de sa solution

une poudre d'un brun rouge très-légère, volumineuse, cristalline, qui après sa purification à l'alcool éthéré et à l'eau, et sa dessiccation, ressemble tout à fait, par l'ensemble de ses caractères, à la substance que Polydore Boullay a désignée sous le nom d'*acide azulmique* (1), et qu'à l'exemple de M. Thenard, il serait plus rationnel d'appeler *azulmine*, puisqu'elle ne sature pas les alcalis. Comme ce principe immédiat azoté de la famille du cyanogène, notre substance donne, par sa calcination dans un tube, du cyanhydrate d'ammoniaque et du charbon.

Nous en avons extrait jusqu'à 35,17 pour 100 de la chair momifiée.

Pour lever tous nos doutes sur la nature de cette nouvelle substance, nous l'avons soumise à l'analyse élémentaire. Voici les résultats que nous avons obtenus :

$0^{gr},261$ de matière séchée à 100 degrés ont donné 0,40 d'eau, qui représentent 1,68 pour 100 d'hydrogène, et 0,474 d'acide carbonique, qui représentent 50,23 pour 100 de carbone.

$0^{gr},311$ de matière séchée à 100 degrés ont fourni, par le procédé de Varentrapp et Will, 2,36 de chloroplatinate d'ammoniaque, ce qui correspond à 47,90 pour 100 d'azote.

D'où il résulte que 100 parties de cette matière sont composées de :

Carbone......	50,23
Hydrogène.....	1,68
Azote........	47,90
	99,81

L'*azulmine* de Boullay renferme, d'après ce chimiste :

Carbone......	50,67
Hydrogène....	1,69
Azote........	47,64
	100,00

On voit qu'il y a identité absolue de deux matières, qu'on peut représenter par la même formule $C^5 Az^2 H$.

Dans le résidu de l'incinération de la chair momifiée, nous avons trouvé une proportion notable de plomb provenant évidemment du carbonate de plomb, détaché par l'oxydation des parois du cercueil.

Voici, en résumé, toutes les substances que la chair momifiée nous a présentées, sur 100 parties :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XLIII, page 281.

Eau hygrométrique	10,40
Acide azulmique	35,17
Azulmate d'ammoniaque Carbonate de potasse Chlorure de pot assiu Chlorure de sodium Sulfate de potasse Phosphate de soude	0,72
Savon ammoniacal Matière résinoïde	12,71
Sous-phosphate de chaux Carbonate de chaux Carbonate de plomb Silice fine et sable siliceux	39,00
	100,00

Remarques et déductions.

Essayons maintenant de tirer des faits que nous venons d'exposer, quelques conséquences générales qui nous permettent de bien préciser les altérations que les os subissent pendant leur séjour prolongé en terre. Bien que nous ne possédions pas, comme éléments de comparaison, de bonnes analyses d'os récents des animaux d'espèces différentes, et que nous n'ayons jusqu'ici que fort peu de données exactes sur le nombre et les proportions relatives des divers matériaux du tissu osseux, il est néanmoins possible, en rassemblant toutes les connaissances acquises sur ce sujet, de formuler plusieurs déductions rigoureuses. Voici celles que nous croyons pouvoir établir sans trop de témérité.

1°. Dans tous les terrains, les os, au bout d'une période de temps plus ou moins longue, éprouvent des modifications profondes dans leur constitution chimique. Leurs principes changent de rapport; les uns augmentent, les autres diminuent en quantité, certains disparaissent, et quelquefois aussi de nouveaux viennent s'ajouter à ceux qui préexistaient.

2°. Les os résistent d'autant plus longtemps toutefois à la décomposition, qu'ils sont placés dans des terrains plus secs, et qu'ils sont soustraits plus complétement à l'action de l'air et de l'eau. Dans les sols sableux, dans les sols calcaires, ils présentent généralement moins d'altération que dans les sols argileux, toujours plus ou moins humides, au moins dans la première partie de leur épaisseur. Le degré d'altération qu'ils offrent ne dépend en aucune manière de l'âge de la couche minérale dans laquelle ils sont enfouis, mais uniquement des conditions de sécheresse et d'humidité auxquelles ils ont été soumis pendant la durée de leur enfouissement. C'est ainsi que les os fossiles des terrains secondaires sont fort souvent beaucoup moins modifiés dans leur constitution que les os fossiles des terrains plus modernes. C'est encore ainsi que,

dans certaines cavernes à ossements, les os s'y sont conservés presque intacts, tandis que dans d'autres cavernes de terrains de même formation, les os sont profondément altérés; ce qui tient uniquement, comme toutes les circonstances le démontrent, à ce que, dans les premières, une cause quelconque a mis obstacle au séjour de l'eau, tandis que dans les secondes, l'eau a pu y pénétrer et s'y renouveler facilement.

3°. L'altération porte principalement sur la matière organique ou le tissu cellulaire convertible en gélatine. Elle est quelquefois intacte, mais ordinairement plus ou moins modifiée. Sa proportion est toujours inférieure à celle qui existe dans les os récents, mais cette proportion est elle-même très-variable : parfois elle manque complétement. Cela arrive surtout dans les os qui ont eu le contact de l'air, ou qui ont été enfouis dans des terrains humides ou traversés par des filets d'eau. L'ammoniaque provenant de la décomposition d'une partie de la matière organique saponifie le reste et le rend soluble dans l'eau. Cette action, du reste, est d'autant plus lente, qu'elle s'exerce sur des os plus compactes et plus épais.

4°. Dans les os humains anciennement enfouis, aussi bien que dans les os fossiles d'animaux, il y a toujours une bien plus grande quantité de sous-phosphate de chaux que dans les os récents. Dans certaines circonstances qui ne sont pas connues, ce sel éprouve des modifications curieuses, par suite desquelles il se trouve converti, en grande partie, en phosphate sesquicalcique qui cristallise en petits prismes hexagones à la surface des os. Cette transformation s'effectue sans perte ni accroissement de principes, et uniquement par un simple changement dans les rapports ou la position des atomes élémentaires du sel, de telle manière que le sous-phosphate des os, qui a une composition anormale, $8\,CaO,3P^2O^5$, donne naissance à deux nouvelles variétés plus stables : phosphate neutre et phosphate sesquibasique, dont la production s'explique aisément au moyen de l'équation suivante :

$$8\,CaO,\ 3\,P^2O^5 = (2\,CaO,\ P^2O^5) + 2(3\,CaO,\ P^2O^5).$$

C'est très-probablement la tendance du phosphate sesquicalcique à cristalliser qui provoque sa formation. Bien des faits prouvent la mobilité des éléments du phosphate de chaux et la propriété dont il jouit de subir de légers changements dans sa constitution ; sans ces deux circonstances, il ne pourrait pas remplir dans l'économie animale et végétale, comme l'observe M. Berzelius, les fonctions qui le rendent si important.

Cette métamorphose du sous-phosphate de chaux des os en deux autres variétés du même sel, opérée sous l'influence de la putréfaction, est un fait fort curieux. Il est à noter que les cristaux de phosphate sesquicalcique, qui se produisent ainsi à la surface et dans l'intérieur des os enfouis sous terre, sont identiques avec la

phosphorite cristallisée des minéralogistes, seule variété de phosphate de chaux qui existe dans la nature comme espèce minérale.

Fourcroy et Vauquelin disent avoir constaté, dans les mêmes circonstances, la production de phosphate acide de chaux; mais ce dernier fait laisse des doutes.

C'est certainement aux dépens du sous-phosphate de chaux des os que sont formés, par voie sans doute de double décomposition, les phosphates de fer et de manganèse, et parfois le phosphate de magnésie, qu'on rencontre en proportions généralement plus fortes dans les os fossiles que dans les os récents.

M. Berzelius dit, dans son *Traité de Chimie*, t. VIII, p. 474, qu'il n'est pas certain que la magnésie soit à l'état de phosphate dans les os récents, et qu'il est probable qu'elle ne s'y trouve qu'à celui de carbonate. Nos expériences nous ont démontré que dans les os récents, aussi bien que dans les os fossiles, la magnésie est toujours combinée à l'acide phosphorique. Il n'y a aucune trace de carbonate de magnésie dans ces deux sortes d'os, comme il est facile de s'en convaincre en les traitant, après leur calcination, par l'acide acétique.

5°. Dans les os d'animaux fossiles, il y a toujours plus de carbonate de chaux que dans les os humains anciennement enfouis, et dans ces derniers la proportion du carbonate calcaire est généralement plus faible que dans les os récents.

L'abondance de ce sel dans les os fossiles provient-elle d'infiltrations calcaires, ou de ce que les animaux antédiluviens avaient un tissu osseux plus riche en carbonate de chaux que les animaux de l'époque actuelle? C'est là une question qu'il n'est pas facile de résoudre. Cependant, lorsqu'on voit, par nos analyses, que les os de l'*Ichthyosaurus*, trouvés dans des sels calcaires, ne contiennent que 10 à 17 pour 100 de carbonate de chaux, tandis que les mêmes os, trouvés dans l'argile de Dives, renferment jusqu'à 31 pour 100 du même sel; lorsqu'on voit, d'un autre côté, que des os humains (ceux de Rochemenier, IV), qui évidemment ont été lavés par des eaux calcaires, puisqu'ils sont enveloppés d'une couche de ciment calcaire, offrent à l'analyse plus de carbonate de chaux que les autres espèces d'os anciens, on est porté à admettre que c'est par voie d'infiltration que le sel calcaire est devenu si prédominant dans les os fossiles.

6°. Nous n'avons pu reconnaître la moindre trace de fluorure de calcium dans les os humains anciennement enfouis, tandis que nous en avons toujours trouvé dans les os d'animaux fossiles.

L'existence de ce sel dans les os récents d'hommes et d'animaux est plus que douteuse. Fourcroy et Vauquelin n'ont pu l'y découvrir, quoiqu'ils l'aient bien constaté dans l'ivoire fossile. MM. Morichini et Berzelius sont, pour ainsi dire, les seuls chimistes qui en aient accusé la présence dans les os récents. Nous l'y avons

vainement cherché, et MM. Klaproth (1) et Rees n'ont pas été plus heureux que nous. Ce dernier chimiste affirme qu'il n'y a point de composés fluoriques dans les matières vivantes, et il prétend que ce qui a induit en erreur à cet égard, c'est le procédé suivi pour rechercher l'acide fluorique, procédé qui a fait prendre pour cet acide l'acide phosphorique qu'entraîne à la distillation l'acide sulfurique que l'on fait réagir sur les os (2). Il est bien difficile d'admettre qu'un chimiste aussi exercé que M. Berzelius ait pu commettre une pareille méprise. Quoi qu'il en soit, il ressort toujours de ces faits contradictoires, que la présence du fluorure de calcium dans les os récents, s'il y en a réellement, est purement accidentelle et non constante, et que, puisque ce sel existe dans tous les os fossiles, il faut nécessairement qu'il y parvienne par voie d'infiltration du dehors, car la *minéralisation* ou la *fossilisation* n'a pas plus le pouvoir de créer des matières minérales de toutes pièces, que la *force vitale* dans les organes vivants.

De la présence constante du fluorure de calcium dans les os fossiles proprement dits, et de l'absence ou de l'extrême rareté de ce sel dans les os récents, on peut tirer un caractère certain pour prononcer sur l'origine de certains ossements enfouis dans les cavernes ou dans les couches minérales du sol. Lors donc que l'analyse démontre dans un ossement inconnu du fluorure de calcium en proportions notables, il y a mille à parier contre un que c'est un os fossile d'animal antédiluvien, et non un os humain.

7°. La silice et l'alumine qu'on trouve dans beaucoup d'os fossiles ou anciennement enfouis, et parfois en très-fortes quantités, sont, pour ainsi dire, étrangères à la constitution des os, et viennent manifestement du sol.

8°. La coloration de certains os anciennement enterrés ou de quelques os fossiles n'est pas toujours due à la même substance.

Il y a des os humains (VII) dont la belle couleur verte est due à du carbonate de cuivre.

D'autres doivent leur couleur violette ou pourpre à une matière colorante organique.

Les os fossiles colorés en bleu, en bleu verdâtre ou en vert, doivent leur teinte à du phosphate de fer.

9°. Les concrétions connues des géologues sous le nom de *coprolites* sont bien, ainsi que l'avait pensé le professeur Buckland, des excréments ou plutôt des excrétions urinaires et fécales des *Ichthyosaurus* et autres grands reptiles fossiles, excrétions analogues aux urines boueuses des serpents et autres reptiles de notre époque, puisque nous y avons trouvé des urates alcalins en proportions très-notables, accompagnés de phosphate, de carbonate

---

(1) Klaproth, *Journal de Physique*, tome LXII, page 225.
(2) Rees, *The Athenæum*, 1839, page 675. *Édimb. Journ.*, janvier 1840.

et d'oxalate de chaux. La composition de ces coprolites les rapproche tout à fait du *guano* des îles de la mer du Sud.

10°. La chair momifiée, ou plutôt le dernier résidu de la putréfaction des cadavres, ce qu'on appelle enfin vulgairement le *terreau animal*, renferme en proportions très-considérables une matière organique très-riche en carbone et en azote, identique par les propriétés et la composition élémentaire, avec l'*acide azulmique* de Polydore Boullay.

La formation de cet acide pendant la putréfaction des chairs n'a rien qui doive surprendre, puisqu'on sait qu'il prend naissance dans la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique pur en vases fermés, dans celle du cyanhydrate d'ammoniaque, du cyanogène dissous dans l'eau, dans la réaction du cyanogène sur les bases alcalines, qu'il se produit enfin aux dépens de presque tous les composés cyaniques. Or, dans la putréfaction des matières animales il se forme, comme on sait, beaucoup de ces composés cyaniques, dont une partie peut facilement, sous l'influence de l'eau ou des bases alcalines toujours présentes, se métamorphoser en *acide azulmique*, qui a pour formule $C^5 Az^2 H$. Polydore Boullay a d'ailleurs démontré que la gélatine, chauffée avec la potasse caustique, se convertit en partie en acide azulmique. Cette transformation que la chaleur détermine, l'action lente du temps peut également l'accomplir; car ce sont deux influences qui se remplacent fort souvent dans les réactions chimiques. Il n'y a donc rien d'anormal dans cette production spontanée de l'acide azulmique pendant la putréfaction lente des cadavres enfouis sous terre, et ce fait curieux, que nous avons eu le bonheur de découvrir, s'explique très-facilement.

11°. Certains os fossiles retenant une certaine quantité d'eau hygrométrique, on s'exposerait à commettre des erreurs graves dans le dosage de la matière organique, si l'on calculait la quantité de celle-ci par la perte que les os subissent par la calcination. Cette remarque avait déjà été faite par M. Berzelius.

SUR UN PHÉNOMÈNE OFFERT PAR LES BULLES DE SAVON FLOTTANTES SUR LE GAZ CARBONIQUE. — Extrait de deux Lettres du professeur *Marianini*.

Pour rendre sensible la grande différence de densité qui existe entre l'air atmosphérique et le gaz carbonique, on fait depuis longtemps dans les cours de physique l'expérience suivante : on laisse tomber une bulle de savon, gonflée par l'air de la respiration, dans une large éprouvette en verre remplie aux deux tiers environ de gaz carbonique, et dont le tiers supérieur est occupé par l'air atmosphérique; cette bulle descend jusqu'à ce qu'elle rencontre la sur-

face du gaz carbonique, et, après quelques oscillations, elle y demeure flottante. En observant attentivement ce phénomène, j'ai pu remarquer un fait assez curieux : au bout d'une vingtaine de secondes, la bulle qui, après les oscillations des premiers instants, s'était mise en équilibre et flottait presque immobile sur le gaz carbonique, peu à peu se gonfle, se dilate progressivement, et finit par acquérir un volume au moins double du volume primitif. Mais, ce qu'il y a de plus remarquable, c'est qu'à mesure que le volume de la bulle augmente, elle s'enfonce toujours davantage dans le gaz, et, quand elle y est complétement immergée, l'accroissement de volume s'opère avec plus de rapidité, la bulle continue à descendre toujours en se dilatant, et les vives couleurs qui irisent son enveloppe prouvent qu'elle devient de plus en plus mince; enfin elle arrive au fond du récipient, le touche et disparaît.

Il m'a semblé que ce phénomène devait être attribué à une sorte *d'endosmose gazeuse;* c'est-à-dire que le gaz carbonique pénètre dans la bulle à travers sa mince enveloppe, la gonfle, la dilate et en augmente le poids.

Depuis l'observation première de ce fait curieux, j'ai cherché à l'étudier dans des circonstances différentes, et voici en peu de mots, le résultat de mes recherches ultérieures.

J'ai gonflé des bulles de savon avec différents gaz : les unes avec de l'air atmosphérique; d'autres avec du gaz oxygène pur, ou bien avec du gaz azote; d'autres enfin avec des mélanges de l'un de ces deux derniers gaz avec environ un dixième de son volume de gaz hydrogène. Toutes ces bulles, après avoir flotté plus ou moins longtemps sur le gaz carbonique, m'ont offert les mêmes phénomènes que j'ai rapportés plus haut.

Parmi toutes ces bulles ainsi gonflées par des mélanges gazeux, quelques-unes se sont trouvées avoir un poids qui les maintenaient en équilibre à $1^{m},50$ environ au-dessus du sol, bien qu'elles ne reposassent pas alors sur le gaz carbonique. Ces bulles ne m'ont jamais offert le phénomène de l'accroissement de volume; j'ai remarqué seulement qu'elles montaient un peu avant d'éclater.

Lorsque l'éprouvette contenant le gaz carbonique avait une hauteur d'environ 60 cent., les bulles qui avaient un long trajet à parcourir dans leur descente éclataient presque toujours avant de toucher le fond ; à l'aide de cette circonstance, j'ai pu remarquer que, quelque minces que soient les enveloppes de ces bulles, le gaz qu'elles contiennent est, en quelque sorte, comprimé; car j'ai vu que la bulle, en disparaissant, lançait dans toutes les directions une quantité de petites gouttelettes qui vont arroser les parois du vase; phénomène qui ne peut avoir lieu qu'en vertu de l'élasticité du gaz comprimé dans la bulle.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — NOVEMBRE 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS À MIDI.
1	750,68	+11,4		750,76	+12,9		750,36	+12,8		749,83	+11,2		+14,0	+10,0	Très-nuageux.........	S. S. O.
2	748,63	+11,6		748,27	+13,8		747,35	+16,7		749,55	+11,9		+16,8	+10,3	Couv., brouill., humid.	N. E.
3	753,10	+12,0		753,30	+12,0		752,18	+13,1		750,87	+10,6		+14,3	+11,4	Couvert...............	S.
4	751,00	+11,7		751,09	+12,8		751,23	+12,8		751,47	+11,3		+14,0	+10,2	Couvert..............	S.
5	754,08	+11,2		755,14	+13,6		756,31	+12,7		759,70	+10,7		+14,8	+11,0	Quelques éclaircies...	S. S. O.
6	762,02	+ 8,4		761,56	+11,8		761,46	+11,9		760,91	+10,0		+13,2	+ 7,0	Nuageux..............	S.
7	757,71	+11,2		756,08	+13,0		754,82	+13,5		754,16	+12,5		+14,2	+10,0	Couvert..............	S. O.
8	747,33	+ 9,2		745,45	+ 9,5		746,07	+ 9,4		750,13	+ 5,1		+10,1	+ 9,0	Pluie continuelle.....	S.
9	755,64	+ 4,2		755,85	+ 5,4		755,16	+ 5,4		754,85	+ 0,5		+ 6,5	+ 2,3	Nuageux..............	N. O.
10	748,82	+ 0,8		747,93	+ 2,2		747,60	+ 3,3		749,94	+ 1,6		+ 4,0	— 1,9	Quelques éclaircies...	S. S. E.
11	753,77	+ 0,6		754,09	+ 3,2		754,64	+ 4,3		757,23	+ 1,9		+ 4,5	— 0,5	Beau.................	N. E.
12	759,00	+ 1,8		758,25	+ 3,6		758,15	+ 3,9		759,19	+ 2,7		+ 5,0	+ 0,8	Nuageux..............	N. E.
13	759,94	+ 1,3		759,82	+ 4,1		759,75	+ 5,1		761,84	+ 1,1		+ 4,8	+ 0,2	Quelques nuages......	N. E.
14	762,03	— 1,0		761,30	+ 1,0		759,95	+ 2,6		760,42	— 2,1		+ 3,3	— 1,9	Beau.................	N.
15	761,25	— 1,6		761,14	+ 0,6		760,51	+ 1,9		759,98	— 0,2		+ 2,4	— 2,9	Quelq. éclairc., brouil.	N. E.
16	757,44	+ 0,9		757,13	+ 1,4		756,79	+ 2,0		757,87	+ 1,3		+ 2,4	— 0,2	Quelques éclaircies...	S. O.
17	758,38	+ 1,2		757,48	+ 2,2		756,42	+ 2,7		753,20	+ 3,6		+ 4,0	+ 0,8	Couvert..............	S. O.
18	751,02	+ 4,8		750,72	+ 7,0		750,30	+ 7,4		750,28	+ 6,5		+ 7,7	+ 1,1	Couvert..............	S. O.
19	753,43	+ 5,8		755,20	+ 8,7		756,91	+ 8,9		757,60	+ 3,7		+ 9,7	+ 5,0	Beau.................	O. N. O.
20	752,81	+ 7,8		752,86	+ 9,3		753,19	+ 9,0		756,33	+ 5,4		+ 9,7	+ 4,0	Couvert..............	S.
21	754,99	+ 6,4		754,20	+10,7		753,46	+12,8		754,57	+11,9		+13,1	+ 3,7	Couvert..............	O.
22	753,92	+11,5		753,59	+13,5		753,04	+14,0		753,23	+11,3		+14,4	+11,8	Couvert..............	S. O.
23	749,76	+ 9,0		748,79	+11,6		747,76	+12,4		749,74	+ 8,7		+13,8	+ 8,8	Assez beau...........	S. fort.
24	746,31	+ 4,6		745,75	+ 4,5		746,63	+ 5,5		749,65	+ 5,2		+ 6,0	+ 4,5	Couvert, pluie.......	N. N. O.
25	754,80	+ 4,0		753,72	+ 5,5		752,00	+ 5,8		752,72	+ 9,3		+10,9	+ 2,0	Pluie abondante......	S.
26	756,89	+11,8		756,93	+13,1		756,75	+12,4		755,94	+ 9,4		+13,8	+10,8	Très-nuageux.........	S. S. O.
27	756,06	+ 7,0		755,97	+10,6		755,81	+11,1		757,56	+10,2		+12,0	+ 6,2	Nuageux..............	S.
28	762,98	+ 9,4		763,74	+11,0		764,21	+11,5		765,82	+ 7,0		+12,5	+ 8,4	Beau.................	N. O.
29	765,73	+11,2		765,67	+12,2		765,63	+10,6		767,24	+ 6,9		+12,2	+ 6,2	Nuageux..............	N. O.
30	767,70	+ 5,6		766,93	+ 7,8		766,49	+ 8,0		763,75	+ 5,9		+ 8,9	+ 4,3	Nuageux..............	N. O.
1	752,90	+ 9,2		752,54	+10,7		752,25	+11,2		753,14	+ 8,5		+12,2	+ 8,0	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,91	+ 2,2		756,80	+ 4,1		756,66	+ 4,8		757,59	+ 2,4		+ 5,3	+ 0 6	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7.936
3	756,91	+ 8,0		756,53	+10,0		756,18	+10,4		757,02	+ 8,5		+11,8	+ 6,7	... Moy. du 21 au 30	Terr. 7 250
	[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]		[illegible]	[illegible]	... Moyenne du mois........ [illegible]	

ANALYSE DE QUELQUES MINÉRAUX;

PAR M. ACHILLE DELESSE,

Ingénieur des Mines.

Beaumontite.

M. Lévy a donné, en l'honneur de M. Élie de Beaumont, le nom de *Beaumontite* à un minéral fort rare venant des États-Unis, et qui cristallise en prisme droit à base carrée; le prisme est terminé par un pointement quaternaire faisant avec les faces latérales un angle de 130°20′ (Voir *Annales des Mines*, 3e série, tome XVII).

Dans les collections de minéralogie, on a ordinairement deux variétés de Beaumontite; ces variétés sont, l'une, d'un beau jaune de miel, l'autre, d'un jaune pâle; mais du reste l'une et l'autre se trouvent sur une roche quartzeuse avec de la haydenite, qui compose une grande partie de la roche, avec de la pyrite de fer, du fer carbonaté en petits cristaux rhomboïdriques noirs et brillants, quelquefois aussi avec de l'amphibole vert ou de la stilbite blanche, affectant la forme ordinaire des cristaux de stilbite.

J'ai trouvé pour la densité 2,24. Elle serait donc très-voisine de l'épistilbite, qui est égale à 2,25.

Dans le tube fermé, la Beaumontite donne de l'eau, blanchit, se gonfle beaucoup et devient farineuse; sur le fil de platine elle produit une perle blanche opaline.

Avec le sel de phosphore elle fond facilement en un verre dans lequel nage un squelette de silice, et qui indique la présence d'un peu de fer dans le minéral.

Avec le carbonate de soude, on a une vive effervescence, puis la dissolution se fait d'une manière complète.

La Beaumontite résiste assez bien aux acides, ce qui paraît en opposition avec les caractères qu'elle présente au

chalumeau, qui sont ceux des zéolithes; ainsi, elle n'est pas attaquée par l'acide nitrique faible; après calcination elle ne l'est que très-difficilement par l'acide muriatique, ou même par l'acide sulfurique. Cependant, réduite en poudre fine et traitée avant calcination par l'acide muriatique concentré, elle est décomposée bien complétement, et la silice se sépare à l'état grenu.

L'analyse qualitative m'a appris qu'elle contient de l'eau, de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de la chaux, de la magnésie et un peu de soude. J'y ai vainement cherché du soufre dont on pouvait, jusqu'à un certain point, soupçonner l'existence à cause du voisinage des pyrites.

La variété jaune de miel sur laquelle j'ai fait l'analyse quantitative me paraît contenir plus de chaux que celle qui est jaune-verdâtre, chez laquelle elle serait remplacée par de la magnésie.

Pour faire l'analyse quantitative, je n'ai employé que de la Beaumontite très-pure; comme elle devient parfaitement blanche par la calcination, il était facile d'enlever après cette opération la petite quantité de matières étrangères qui avait pu échapper à un premier triage. J'ai opéré sur $0^{gr},8$ du minéral calciné qui ont été attaqués à la forge par le carbonate de baryte; la silice fut dosée comme à l'ordinaire, elle se dissolvait intégralement dans la potasse; l'alumine précipitée par l'ammoniaque après avoir mis du sel ammoniac, fut ensuite redissoute dans la potasse; la portion du précipité qui était insoluble fut reprise par de l'acide sulfurique faible; l'oxyde de fer fut précipité par l'ammoniaque, et l'eau-mère qui contenait un peu de magnésie fut mise à part. La chaux ayant été précipitée à l'état d'oxalate, les sulfates furent transformés en carbonates au moyen de l'acétate de baryte; en reprenant par l'eau, la magnésie est restée, et on a eu par l'évaporation des traces de carbonate de soude. La portion insoluble contenant la magnésie fut reprise par de l'acide

sulfurique faible, réunie à l'eau-mère qui contenait déjà une petite portion de la magnésie, et la quantité totale fut dosée à l'état de phosphate.

J'ai vérifié par une seconde expérience les résultats obtenus dans cette analyse complète, et j'ai eu le même nombre pour l'eau; pour la silice il ne différait que de trois unités dans le chiffre des millièmes; pour la somme du fer et de l'alumine, la différence ne s'élevait pas à plus de 1 centième.

			Oxygène.	
Eau................	0,134	"	0,119	5
Silice..............	0,642	"	0,333	15
Alumine............	0,141	"	0,066	3
Protoxyde de fer.....	0,012	0,003		
Chaux..............	0,048	0,003	0,022	1
Magnésie..........	0,017	0,006		
Soude et perte.......	0,006	"	"	"

On voit, d'après cette analyse, que la Beaumontite doit être rangée parmi les zéolithes, et contient plus de silice qu'aucun zéolithe connu; c'est sans doute à cette propriété qu'il faut attribuer sa résistance aux acides, et sa dureté, qui est presque égale à celle de la chaux phosphatée.

L'oxygène de l'alumine est le triple de la somme des quantités d'oxygène des bases à 1 atome, comme cela a lieu dans les feldspaths, et aussi dans plusieurs zéolithes, tels que la stilbite et l'épistilbite, quand on ne considère pas l'eau comme formant une base à 1 atome; mais il faut observer que la Beaumontite calcinée contient plus de silice qu'aucune espèce de feldspath.

La formule qu'on obtient immédiatement par la comparaison des quantités d'oxygène n'est pas très-simple, mais je crois cependant qu'on peut adopter la suivante :

$$\dddot{S}^3 \dddot{Al} + \dddot{Si}^2 \dot{R} + 5 \dot{H}.$$

$\dot{R}$ représenterait alors les bases à 1 atome, la chaux, la magnésie, le protoxyde de fer, qui pourraient se remplacer l'une l'autre.

D'après cette formule, la Beaumontite serait une combinaison de silicate neutre d'alumine avec un bisilicate de chaux et de l'eau; on pourrait aussi la considérer comme de l'épistilbite ayant acquis 1 atome de silice, car la formule de l'épistilbite est

$$\dddot{Si}^{3}\dddot{Al} + \dddot{Si}\dot{R} + 5\dot{H}.$$

En calculant les quantités qui correspondent à la formule adoptée, on trouve du reste qu'on a :

5 atomes de silice.....	2837,35	0,654
1 atome d'alumine....	642,32	0,145
Chaux	322,68	0,074
Eau..................	562,40	0,127
	4414,75	1,000

résultats qui ne s'éloignent pas trop de ceux obtenus par l'expérience.

Sismondine (nouveau minéral).

M. Bertrand de Lom a trouvé à Saint-Marcel une substance qui ne paraît ressembler à aucun des minéraux connus en France jusqu'à présent, et à laquelle on a donné le nom de *Sismondine* en l'honneur de M. de Sismonda, professeur à l'Université de Turin, et auteur de la carte géologique du Piémont.

Cette substance est engagée dans une espèce de chlorite schisteuse; elle est accompagnée par des grenats rouges dont la forme cristalline est comme à l'ordinaire celle du dodécaèdre rhomboïdal, par du fer titané qui offre dans sa cassure un éclat analogue à celui de la plombagine, et dont la poussière est parfaitement noire; enfin il y a aussi quelques grains de pyrite de fer. Un essai fait sur la chlorite m'a montré qu'elle perd 9 pour 100 quand on la calcine sans éviter le contact de l'air; qu'elle contient de la silice, de l'alumine, du fer, un peu de chaux et pas de magnésie; il était bon de faire cet examen préliminaire;

car, comme il est très-difficile de débarrasser la Sismondine de sa gangue, il permettait de vérifier si l'analyse avait été opérée sur une portion du minéral parfaitement pure.

Quant à la Sismondine, c'est une substance d'un vert foncé ayant beaucoup d'éclat, suivant un clivage très-facile qui réfléchit la lumière avec miroitement; elle est cassante et se pulvérise facilement; sa poussière est d'un vert grisâtre clair. Elle n'exerce aucune action sur l'aiguille aimantée, soit avant, soit après calcination. Elle raye le verre, mais elle est rayée par l'acier. Sa densité est de 3,565.

Les morceaux que j'ai eu à ma disposition ne permettaient pas de déterminer la forme cristalline du minéral; elle paraît cependant appartenir au système sphéroïdrique, ou binosingulaxe, ou ternaire. Le clivage facile semble perpendiculaire au petit axe de symétrie du cristal : dans les autres directions, la cassure est irrégulière, terne et ressemble beaucoup à celle de certains fers titanés ou de l'yénite.

Dans le tube fermé, la Sismondine dégage de l'eau; cependant il faut chauffer assez fortement pour qu'elle la perde; cette eau n'est pas acide et ne ronge pas le tube.

Au chalumeau, elle ne fond pas, mais elle devient d'un brun de tombac changeant. Avec le sel de phosphore, elle se dissout, mais difficilement; quand elle est pulvérisée, la dissolution a lieu intégralement et avec facilité; la perle, colorée quand elle est chaude, devient incolore par le refroidissement.

Avec le borax, on observe la réaction du fer. Avec la soude, on a une vive effervescence; de petits squelettes blancs et gonflés nagent, sans se dissoudre, dans l'intérieur de la perle qui, refroidie, n'est pas transparente. Avec le nitrate de cobalt la coloration est d'un gris sale.

Porphyrisée par lévigation, la Sismondine est complétement attaquable par les acides sulfurique, chlorhydrique

et même par l'acide nitrique; elle laisse un résidu blanc de silice qui ne se dissout pas dans l'acide et se sépare à l'état grenu. Après calcination, l'attaque est encore possible, mais très-difficile.

La singularité de cette substance m'a engagé à varier beaucoup les recherches qualitatives; cependant je n'y ai trouvé que de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer, de l'eau et des traces d'oxyde de titane; cet oxyde de titane provient du reste d'un peu de fer titané mélangé dont il est facile de constater la présence dans la plupart des cristaux, car après calcination il reste noir, tandis que la substance prend une couleur bronzée.

Comme il n'y a qu'une très-petite quantité de silice, j'ai recherché si elle ne serait pas accompagnée par d'autres acides minéraux tels que l'acide tungstique, l'acide phosphorique ou fluorhydrique; mais il m'a été impossible d'en découvrir.

La dissolution provenant de l'attaque, étant traitée par l'hydrogène sulfuré, ne donne pas de précipité.

Je n'ai pas trouvé non plus des terres insolubles dans la potasse, telles que la zircone, l'yttria, qui accompagnent souvent l'oxyde de titane, et il n'y a ni glucine, ni oxyde de zinc, ni chaux, ni magnésie, ni alcalis.

Pour faire l'analyse quantitative, j'ai pris les portions les plus pures, je les ai débarrassées avec soin de la chlorite, et comme les dissolutions ne contenaient pas de chaux, c'était une preuve à posteriori qu'il n'y en avait pas; enfin, il fallait surtout choisir les morceaux exempts de fer titané qui est répandu en grande quantité dans la roche; c'était la condition la plus difficile à remplir.

Pour calciner la matière, je la mettais, non pulvérisée, dans un petit creuset de platine, que j'enfermais lui-même dans deux autres avec du charbon : cette précaution est nécessaire pour éviter la suroxydation du fer qui se trouve dans le minéral à l'état de protoxyde, et se transformerait en

peroxyde par le contact de l'air. En calcinant la matière pulvérisée, et en la grillant, j'ai obtenu une perte de poids moindre de 0,024; ce qui correspond à peu près à la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer le protoxyde de fer du minéral en peroxyde.

J'ai attaqué ensuite 1 gramme de Sismondine porphyrisée par de l'acide chlorhydrique concentré, en agitant fréquemment la fiole, et, au bout de quelque temps, j'ai chauffé un peu de manière à rendre l'attaque complète; le résidu, obtenu après évaporation à sec, et repris par de l'acide, a été desséché et pesé, puis traité par de la potasse caustique qui l'a dissout intégralement; c'était de la silice bien pure, et qui ne contenait pas de titane.

La dissolution dans l'acide chlorhydrique fut traitée par de l'ammoniaque, puis j'ai fait digérer le précipité avec de la potasse concentrée qui s'empara de l'alumine; cette alumine fut ensuite précipitée comme à l'ordinaire; essayée au chalumeau, elle donnait, avec le nitrate de cobalt, une belle coloration bleue, et ne contenait pas non plus de titane.

Quant à la portion insoluble dans la potasse, elle fut lavée avec beaucoup de soin, calcinée et pesée. Ensuite je l'ai porphyrisée et redissoute dans l'acide chlorhydrique; j'ai mis de l'acide tartrique dans la liqueur, de manière à empêcher la précipitation par l'ammoniaque, puis j'ai précipité le fer par l'hydrosulfate d'ammoniaque, et je l'ai dosé à l'état de peroxyde.

Après avoir évaporé la liqueur, et détruit l'acide tartrique par le grillage, j'ai obtenu une très-petite quantité d'oxyde de titane avec de la chaux provenant de l'acide tartrique; je l'ai attaqué par du carbonate de potasse, au creuset de platine, comme M. H. Rose indique qu'on doit le faire; puis, reprenant par un acide, j'ai précipité l'oxyde de titane par l'ammoniaque, mais il n'y en avait que des traces.

Du reste, j'ai vérifié les nombres obtenus dans l'analyse qui précède, par des attaques faites immédiatement sur le minéral, au moyen du carbonate de potasse. J'ai obtenu ainsi, pour sa composition :

		Oxygène.	Rapports.
Eau............	0,076	0,068	5
Silice...........	0,241	0,125	9
Alumine.........	0,432	0,202	15
Protoxyde de fer..	0,238	0,054	4
Oxyde de titane..	traces.		
	0,987		

On voit que le minéral ne renferme qu'une proportion très-faible de silice, car il n'y en a pas même assez pour former un silicate neutre avec l'une des bases; aussi, ce n'est qu'après avoir obtenu plusieurs fois le même nombre pour la silice, que je me suis décidé à l'admettre.

Du reste, si l'on prend les rapports entre les quantités d'oxygène, on voit que le minéral est assez bien représenté par la formule

$$\dddot{Si}^{3}\ \dot{Fe}^{4}\ \dddot{\overline{Al}}^{5}\ \dot{\overline{H}}^{5},$$

qu'on pourrait, je crois, grouper ainsi, en considérant l'alumine comme jouant le rôle d'acide, par rapport à l'eau, qui est une base faible,

$$\dddot{Si}^{3}\ \dot{Fe}^{4} + 5\dddot{\overline{Al}}\ \dot{\overline{H}}.$$

La Sismondine serait donc un silicate basique de protoxyde de fer combiné avec de la diaspore.

Il me semble qu'on est autorisé, jusqu'à un certain point, à regarder le minéral comme composé de diaspore; car, comme elle, il ne perd son eau qu'à la température rouge, et il n'est plus alors que très-difficilement attaquable : de plus, on peut constater au chalumeau qu'il y a excès d'alumine dans la Sismondine, car, en la chauffant avec du carbonate de soude, on a un squelette d'alumine qui tournoie dans la perle sans se dissoudre : or on sait que c'est une propriété caractéristique de la *diaspore,* tandis que

les silicates d'alumine entrent facilement en dissolution.

En calculant les éléments qui correspondent à la formule adoptée, on trouve

3 atomes de silice........	1732,41	0,236
5 atomes d'alumine.......	3211,60	0,442
4 at. de protoxyde de fer..	1756,84	0,243
5 atomes d'eau...........	562,40	0,078
	7263,25	1,000

résultats qui diffèrent peu de ceux obtenus par l'analyse.

Parmi les minéraux connus, je ne vois guère que le *chloritoïde* ou le *chloritspath* auquel on pourrait rapporter la Sismondine : il a été décrit d'abord par M. Gustave Rose (*Voyage à l'Oural,* tome I, page 252), et examiné par MM. Fiedler, Erdmann et de Bonsdorff (*Poggendorff,* tome XXV, p. 327; *Journ. d'Erdmann,* tome VI, p. 89). On l'a trouvé à Kosoïbrod, dans l'Oural, où il est accompagné de *diaspore* qui pénètre même quelquefois dans l'intérieur des cristaux. Les propriétés physiques et les réactions du chalumeau sont à peu près les mêmes, seulement la Sismondine pourrait rayer le verre : quant à la densité, elle a été trouvée de 3,557 par M. Breithaupt.

La composition chimique est assez différente, comme on peut le voir par les analyses qui suivent; mais je crois que cela tient à la manière dont elles ont été exécutées.

	Linné Erdmann.		de Bonsdorff.
Silice.............	24,90	24,963	27,48
Alumine..........	46,20	43,833	35,57
Protoxyde de fer...	28,89	31,204	27,05
Nin...............	"	"	0,30
Nig...............	"	"	4,29
Eau...............	"	"	6,95
	99,99	100,000	101,64

D'abord, l'analyse de M. Linné Erdmann se rapporte au minéral, privé de son eau, et attaqué par un acide; car M. Erdmann a d'abord mis le chloritspath pulvérisé en

digestion avec de l'acide chlorhydrique pour le débarrasser d'un peu d'oxyde de fer qui l'accompagnait; or, si c'est de la Sismondine, je me suis assuré qu'une partie s'attaque immédiatement par l'acide; on conçoit donc facilement pourquoi M. Erdmann n'a pas trouvé d'eau en calcinant le résidu obtenu, et pourquoi les nombres de ses analyses diffèrent de ceux qui précèdent. Du reste, je me suis convaincu par plusieurs expériences, qu'il y a de l'eau dans la Sismondine, car je pensais d'abord que le titane y entrait comme élément constituant; et comme jusqu'à présent on ne connaît pas de minerai de titane hydraté, c'était un fait qu'il devait être important de constater. M. de Bonsdorff ne dit pas de quelle manière il a exécuté son analyse, mais je crois que la matière sur laquelle il a opéré n'était pas parfaitement pure; c'est ce que semblerait indiquer la présence du manganèse et de la magnésie que M. Linné Erdmann n'y a pas trouvés, quoique ayant opéré sur du chloritsphath provenant de la même localité.

D'après les considérations qui précèdent, il me semble que la *Sismondine* et le *chloritoïde* appartiennent à la même espèce minéralogique qui est remarquable par la singularité de sa composition chimique, et parce qu'elle offre l'alumine, jouant en quelque sorte le rôle d'acide dans une combinaison silicifère; cependant, pour décider la question d'une manière certaine, il serait nécessaire de voir et de comparer le minéral de Saint-Marcel avec celui de l'Oural.

Examen de quelques minéraux de Mauléon, dans les Pyrénées.

M. Dufrénoy a rapporté de ses courses géologiques à Mauléon, dans les Pyrénées, un calcaire contenant plusieurs minéraux qu'il m'a chargé d'examiner, et desquels je vais donner une courte description.

Ce calcaire est grenu et magnésien; il est gris lorsque sa cassure est fraîche, mais il devient jaune par l'exposi-

tion à l'air. Il est accompagné d'argile et de talc, et on y trouve de la pyrite de fer en petits cristaux dodécaèdres, qui sont souvent décomposés et attirables à l'aimant.

Calcédoine cristallisée (1).

Dans des cavités très-irrégulières et qui paraissent cariées, on observe des prismes hexagonaux d'un angle de 120 degrés, terminés quelquefois par un pointement à trois faces, mais peu net; ils diffèrent du quartz par leur aspect, mais surtout par l'absence des stries si caractéristiques qui existent toujours sur les faces latérales du cristal de quartz. La longueur de ces prismes peut aller jusqu'à 5 ou 6 centimètres, tandis que leur diamètre n'a au plus que 5 millimètres. Ils sont le plus ordinairement gris-bleuâtres; quelquefois cependant, leur couleur est le blanc de lait. Ils rayent le feldspath.

Leur densité est 2,75, c'est-à-dire à peu près celle de la calcédoine.

Avec les réactifs du chalumeau, la substance se comporte comme la calcédoine; chauffée, elle blanchit et perd 0,04 pour 100 d'eau.

En la faisant bouillir avec de la potasse, on dissout de la silice, à peu près comme cela a lieu pour le quartz.

Les acides en dissolvent 6 à 7 pour 100, lorsqu'on opère sur les cristaux les plus purs, et la dissolution contient de l'alumine, de la chaux et de la magnésie; la proportion de silice est donc environ de 90 pour 100.

Comme on trouve de l'eau dans les portions les plus pures du minéral, il est peu probable qu'elle appartienne aux silicates mélangés qu'on peut séparer par les acides; comme d'ailleurs la substance diffère notablement du quartz, on peut la considérer comme une espèce de *calcédoine* impure, mais cristallisée.

(1) Ces cristaux sont connus, chez les marchands de minéraux, sous le nom de *dipyre hexagonal*.

Il est vraisemblable que le cristal a empâté au moment où il s'est formé une portion des substances au milieu desquelles il se trouvait ; au centre, le cristal paraît être moins pur, et même lorsqu'on l'a laissé pendant quelque temps dans un acide, on observe, suivant l'axe, un petit canal dont la substance a été dissoute ; il paraît donc que les parois du cristal se seront formées d'abord, et auront renfermé dans leur intérieur des matières étrangères.

Chlorite.

Le calcaire argileux magnésien contient encore de petites *paillettes hexagonales* que j'avais d'abord cru constituer une espèce minérale nouvelle, mais l'analyse m'a montré qu'elles doivent se rapporter à une espèce déjà étudiée en Suède et en Allemagne sous le nom de *chlorite*, et qui est toute différente de ce qu'on est habitué à désigner en France sous le même nom.

Ces paillettes, qui sont répandues dans la masse du calcaire, se présentent sous forme de petits prismes hexagonaux qui sont aplatis et offrent un clivage très-facile perpendiculairement à l'axe du cristal ; à cause de ce clivage, il n'est pas possible de mesurer au goniomètre à réflexion l'angle du prisme ; mais en le déterminant au moyen du rapporteur, il m'a paru être constant et de 120 degrés ; ainsi la forme du minéral serait le prisme hexagonal régulier.

Outre ces paillettes hexagonales, on trouve des prismes ayant souvent plusieurs centimètres de longueur, dont la densité a été trouvée à peu près égale à celle du minéral que nous examinons, et qui sont formés par des paillettes hexagonales que réunit un ciment calcaire ; elles sont irrégulièrement disposées par rapport à l'axe du prisme, et elles paraissent avoir été entraînées par les eaux, de manière à remplir les vides laissés par des cristaux prismatiques qui auraient été détruits ; c'est un exemple fort re-

marquable de *pseudomorphisme*. Quelquefois, dans d'autres localités, les prismes n'ont pas été remplacés par la chlorite cristallisée, mais par un talc vert en petits fragments irréguliers. Il est assez difficile de déterminer d'une manière précise quels sont ces cristaux qui ont été détruits et remplis postérieurement avec différentes substances; cependant il me paraît très-probable qu'ils appartiennent à un minéral qu'on trouve aux Pyrénées dans des espèces d'ophites, à des états de décomposition plus ou moins avancés, et que l'analyse me porte à regarder *comme nouveau*.

Les paillettes hexagonales de chlorite sont d'un vert olive clair et transparentes; elles s'aplatissent sous la pression, et il est très-difficile de les pulvériser. La moyenne de deux expériences m'a donné pour la densité 2,615.

Dans le tube fermé, le minéral donne de l'eau et devient d'un beau blanc nacré; cette eau n'est pas acide et ne corrode pas le tube; j'ai recherché de plusieurs manières s'il y avait de l'acide fluorhydrique, mais il ne m'a pas été possible d'en découvrir.

Au chalumeau, le minéral se gonfle suivant l'axe du prisme: il devient blanc, mais il ne fond que très-difficilement et seulement en esquilles minces. Sur le fil de platine il se dissout avec bouillonnement dans le borax; la même chose a lieu avec le sel de phosphore; seulement, le bouillonnement est moins fort, et il reste un squelette de silice. Avec le carbonate de soude il y a dissolution. Le nitrate de cobalt donne une coloration d'un gris sale.

Avant calcination il ne s'attaque pas par les acides faibles; aussi, en vertu de cette propriété, on peut facilement dégager par l'acide acétique et par des lavages, le minéral de la gangue dans laquelle il se trouve engagé. L'attaque par les acides forts et concentrés ne se fait même que d'une manière très-incomplète, ce qui tient surtout à ce que la substance ne peut être réduite en poudre.

Après calcination l'attaque est plus facile; cependant,

pour qu'elle soit complète, il faut bien porphyriser la substance, et avoir soin de renouveler plusieurs fois l'acide.

L'analyse qualitative du minéral m'a appris qu'il contenait de l'eau, de la silice, de l'alumine, de la magnésie et un peu de fer. Je n'y ai pas trouvé de chaux ni d'alcalis.

Pensant d'abord que la substance était nouvelle, j'ai beaucoup multiplié les analyses quantitatives, et j'ai contrôlé les résultats obtenus par des méthodes différentes. J'ai d'abord attaqué la matière calcinée et porphyrisée par de l'acide chlorhydrique concentré, puis j'ai fait des attaques par le carbonate de potasse et par le carbonate de baryte. J'opérais ordinairement sur 1 à 2 grammes.

La seule difficulté que présente cette analyse consiste dans la séparation de l'alumine et de la magnésie : quoi qu'on fasse à une première opération, l'alumine entraîne toujours avec elle une portion notable de la magnésie ; je reprenais donc le précipité, et je précipitais l'alumine par de l'hydrosulfate d'ammoniaque, puis je redissolvais de nouveau ce précipité dans l'acide chlorhydrique, et en versant de l'ammoniaque j'avais enfin l'alumine et le fer sans magnésie.

Dans d'autres opérations, j'ai dosé l'alumine en la dissolvant dans la potasse.

La moyenne de quatre analyses dans lesquelles j'ai obtenu des nombres bien concordants, et dans lesquelles aussi chaque élément a été dosé au moins deux fois, donne pour la composition du minéral le résultat suivant :

		Oxygène.
Eau	0,121	0,107
Silice	0,321	0,167
Alumine	0,185	0,086
Protoxyde de fer	0,006	} 0,002
Magnésie	0,367	} 0,142

On voit que le minéral jouit de cette propriété, que l'oxygène de la silice est moitié de la somme de l'oxygène des bases, y compris celui de l'eau. Du reste, si l'on cherche

à exprimer par une formule sa composition, en négligeant d'y faire entrer l'oxyde de fer qui ne se trouve qu'en très-petite quantité, on obtient la formule suivante :

$$\dddot{Si}\,\dddot{\overline{Al}} + \dddot{Si}\,\dot{Mg} + 4\,\dot{\overline{H}}\,\dot{Mg}.$$

Le calcul des éléments qui lui correspondent donne du reste :

2 atomes de silice....	1154,94	0,326
1 atome d'alumine...	642,32	0,182
5 atomes de magnésie.	1291,75	0,365
4 atomes d'eau.......	449,92	0,127
	3538,93	

ce qui correspond parfaitement bien aux résultats de l'expérience.

Mon analyse s'accorde du reste assez bien avec celles qui ont été faites par M. de Kobell sur des chlorites d'Achmatowsk et de Schwarzenstein; seulement dans ce minéral des Pyrénées, la quantité d'oxyde de fer est beaucoup moindre, et il a été remplacé par de la magnésie. Ainsi que l'a fait remarquer M. Rammelsberg, les minéraux auxquels nous donnons habituellement en France le nom de *chlorite* appartiennent à une série de silicates de fer comprenant l'hisingerite et la stilpnomelane; c'est une confusion fâcheuse dans le langage minéralogique, dont le vocabulaire s'accroît tous les jours avec une grande rapidité; comme ce nom a prévalu en Allemagne pour désigner des minéraux analogues à celui duquel nous nous occupons, il convient de le conserver : ce sera donc une *chlorite cristallisée*.

M. Berzelius pense qu'il vaut mieux grouper autrement les éléments de la formule, et il représente la chlorite par

$$2\dot{Mg}^{2}\,\dddot{Si} + \dot{Mg}\,\dddot{\overline{Al}} + 4\dot{\overline{H}},$$

c'est-à-dire qu'il la considère comme une combinaison d'un silicate bibasique de magnésie avec de l'aluminate de magnésie et de l'eau; ce sera donc cette dernière formule qu'il conviendra d'adopter.

MÉMOIRE SUR L'ACIDE IODIQUE LIBRE ET COMBINÉ;

PAR M. E. MILLON.

Ce Mémoire comprendra trois parties bien distinctes: 1° la préparation de l'acide iodique; 2° son état d'hydratation; 3° la constitution des iodates.

Je me proposais d'y joindre une quatrième partie qui aurait eu pour objet les combinaisons de l'acide iodique avec les acides. Cette question, qui a été tranchée d'une manière tout opposée par Davy et par Sérullas, réclamait un examen nouveau; je suis arrivé, je crois, à une explication satisfaisante des faits et des contradictions: Davy avait cru reconnaître l'acide iodique dans des combinaisons très-curieuses d'iode et d'oxygène, différentes de l'acide iodique par la proportion de leurs éléments; ces combinaisons ont entièrement échappé à Sérullas, qui a eu raison de nier la combinaison des acides minéraux avec l'acide iodique; mais cette partie de l'histoire de l'acide iodique a l'inconvénient d'entraîner l'exposition de faits assez nombreux qui n'ont aucun rapport avec la constitution des iodates. Or, la constitution de ces sels touche à des questions si variées, que j'aurais craint quelque confusion en accumulant dans un même Mémoire des recherches assez étendues qui finissent par n'avoir d'autre communauté que leur point de départ.

C'est ainsi que je me suis cru intéressé à apporter dans mon travail une division que j'aurais mieux aimé éviter. J'ai cédé à la direction des faits et à leur division naturelle.

Préparation de l'acide iodique. — J'ai comparé entre eux tous les procédés qui ont été indiqués pour la préparation de l'acide iodique; il serait trop long d'en faire la critique détaillée. Je me contenterai d'exposer la méthode à laquelle je me suis arrêté après une comparaison minutieuse des résultats obtenus par toutes les autres. Cette méthode

permettrait de préparer en un jour un ou plusieurs kilogrammes d'acide iodique. Ceux qui ont tenté ou qui tenteraient cette préparation par les moyens annoncés et modifiés à plusieurs reprises, comprendront les motifs de ma préférence.

Dans un ballon de verre d'une capacité satisfaisante, on introduit les proportions suivantes :

Iode................	80	grammes (*).
Chlorate de potasse..	75	"
Acide nitrique......	1	"
Eau................	400	"

On porte ensuite le ballon à l'ébullition, puis on le retire du feu dès que le chlore commence à se dégager abondamment.

J'ai fait connaître ailleurs la réaction curieuse qui s'opère entre ces différents corps; elle a pour résultat une oxydation complète de l'iode converti en acide iodique. 500 grammes d'iode disparaissent ainsi en quelques instants. En employant les proportions indiquées plus haut, on fait dissoudre d'un autre côté 90 grammes de nitrate de baryte ou bien son équivalent de chlorure, et cette solution est ajoutée au mélange de chlorate et d'iode dès que ce dernier a complétement disparu. On obtient bientôt un dépôt abondant d'iodate de baryte qui se rassemble et qu'on lave deux ou trois fois par décantation. Il serait inutile, pour des raisons

(*) L'iode est rarement pur; quand il est entièrement soluble dans l'alcool et volatil sans résidu, il retient encore des quantités notables de fer. On reconnaît très-bien ce métal en faisant bouillir quelque temps l'iode avec les acides nitrique ou chlorhydrique affaiblis; mais on n'enlève point ainsi tout le fer; on n'y parvient qu'en traitant l'iode tenu en suspension dans 15 ou 20 fois son poids d'eau par un courant rapide d'hydrogène sulfuré: tout le fer se trouve dans le soufre déposé. Pour obtenir l'iode pur, on fait arriver du chlore en excès dans l'iodure de potassium dissous : quand l'iode a été redissous par un excès de chlore, on verse cette liqueur dans une autre dissolution d'iodure de potassium contenant au moins trois fois plus d'iodure que la première. L'iode se précipite, il est ensuite recueilli, lavé et séché.

qui se révèlent dans l'analyse de l'iodate, de pousser les lavages plus loin.

Lorsque l'iodate de baryte a été ainsi lavé, on le fait bouillir une demi-heure avec 40 grammes d'acide sulfurique additionné de 150 grammes d'eau. On filtre, on évapore, et l'acide cristallise par le refroidissement.

Les cristaux d'acide iodique retiennent toujours ainsi de très-petites quantités d'acide sulfurique qui doit être employé en léger excès par rapport à l'équivalent d'iodate de baryte, sous peine de laisser une partie de ce sel indécomposée. Si le sulfate de baryte formé donnait encore un peu d'iode par l'addition d'une goutte d'acide sulfureux, il faudrait le faire bouillir de nouveau avec la liqueur acide ou bien avec une nouvelle quantité d'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique.

Pour obtenir l'acide parfaitement pur, il faut faire bouillir les cristaux redissous avec un peu d'iodate de baryte tenu en réserve; mais alors l'acide iodique se trouve contenir un peu d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique, suivant que l'iodate a été précipité à l'aide du nitrate ou du chlorure barytique. Il faut alors évaporer l'acide iodique jusqu'à siccité, le pulvériser et le chauffer pendant quelques heures tant qu'il répand des vapeurs blanches; on doit éviter cependant de le décomposer. On le redissout ensuite et on le concentre de nouveau.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est que l'acide iodique ainsi purifié ne cristallise plus : il offre des croûtes cristallines au lieu des cristaux nets et volumineux qu'il peut fournir au sein d'une liqueur acidulée par un acide minéral.

L'acide iodique se trouve ainsi au nombre des corps chez lesquels la pureté, loin de favoriser la cristallisation, la contrarie; Sérullas s'était déjà aperçu de ce fait.

Hydratation de l'acide iodique. — M. Gay-Lussac paraît avoir considéré l'acide iodique comme liquide (*Annales de Chimie*, t. XCI, p. 47). « On peut, dit-il, l'évaporer

» en consistance sirupeuse ; mais si on élève la température
» jusqu'à 200 degrés environ, il se décompose entièrement
» en donnant de l'iode et de l'oxygène. » Sérullas démontra que cet acide est solide et cristallisable ; mais il ne s'inquiéta pas de son état d'hydratation : M. Graham n'avait pas encore fait prendre à la constitution des corps envisagée de ce point de vue, toute l'importance qu'elle a ultérieurement acquise. Plus tard, M. Mitscherlich considéra que l'acide iodique était anhydre ; M. Berzelius, dans la dernière édition de son *Traité de Chimie*, le nota comme hydraté ; enfin M. Rammelsberg avait cru pouvoir conclure d'expériences assez récentes, que l'acide iodique était sans eau.

L'acide iodique est hydraté ; il offre même deux états d'hydratation fort distincts. Lorsque la dissolution de cet acide, amenée à une consistance sirupeuse, se refroidit par une température de + 10 degrés à + 35 degrés, si l'acide est parfaitement pur, il laisse déposer une masse d'un blanc mat éclatant et d'une pesanteur extrême. Si la solution renfermait, au contraire, quelques traces d'un acide étranger, les cristaux peuvent prendre un volume considérable. Dans l'un et l'autre cas, l'acide iodique peut être abandonné sur une plaque sèche, placée elle-même sur une capsule pleine d'acide sulfurique, au-dessous d'une cloche qui recouvre le tout. Si la température ne dépasse pas + 15 degrés, l'acide iodique reste ainsi plusieurs jours sans changer de constitution.

L'acide en masse, d'un blanc mat, et l'acide cristallisé, introduits dans un tube de verre parfaitement sec, qui plonge lui-même dans un bain d'alliage, laissent perdre une quantité d'eau qui dans quatre expériences a varié de 5,17 à 5,87 pour 100.

Première expérience...	5,43 pour 100.
Deuxième expérience..	5,87
Troisième expérience..	5,17
Quatrième expérience..	5,68

Le calcul donne 5,13 pour 100, en supposant que l'acide iodique ait pour formule IO^5, HO. Cette perte d'eau se fait abondamment à + 100 degrés; mais elle n'est complète qu'à + 170 degrés. L'acide iodique résiste ensuite à une température bien supérieure au point d'ébullition du mercure. M. Gay-Lussac a sans doute fixé cette décomposition à + 200 degrés environ, parce qu'il est extrêmement difficile de tenir l'acide iodique à l'abri de poussières organiques dont la décomposition amène presque toujours une légère production d'iode, même avant la séparation complète de l'eau. C'est pour cette cause que toutes les analyses que j'ai faites ont donné une proportion d'eau un peu supérieure à celle du calcul.

Si l'on examine ensuite de près la manière dont se fait la perte d'eau, on y reconnaît deux temps bien distincts. La première perte est complète à + 130 degrés; elle peut même se faire en quelques jours, par les fortes chaleurs de l'été, lorsque l'acide est exposé au-dessus de l'acide sulfurique et recouvert d'une cloche. La deuxième perte ne commence qu'à + 170 degrés; en se maintenant longtemps à ce degré, elle est complète.

La première perte a été trouvée :

Première expérience...	3,88 pour 100.
Seconde expérience....	3,59

en supposant que l'acide abandonne $\frac{2}{3}$ de HO, on trouve qu'il devrait perdre 3,42.

La deuxième perte effectuée à + 170 degrés a été trouvée de

Première expérience...	1,73 pour 100.
Deuxième expérience..	1,80
Troisième expérience..	1,75
Le calcul donne......	1,77

Ainsi les pertes d'eau établissent d'une manière certaine que l'acide iodique peut être obtenu sous trois états :

1°. En combinaison avec 1 équivalent d'eau..	IO^5,HO
2°. En combinaison avec $\frac{1}{3}$ équivalent d'eau..	IO^5,$\frac{1}{3}$HO
3°. Anhydre..............................	IO^5.

J'ai cru qu'il serait bon de confirmer cette constitution de l'acide iodique par un autre mode analytique. Celui que j'ai employé confirme non-seulement l'hydratation de l'acide iodique, mais la composition même de ce corps.

Dans un tube long de 30 centimètres environ, j'ai introduit un poids déterminé d'acide iodique hydraté; au-dessus de l'acide j'ai disposé de l'amiante dans une longueur de 7 à 8 centimètres, au-dessus de celle-ci une seconde couche d'amiante imprégnée d'acide sulfurique, et enfin une troisième couche de chaux anhydre parfaitement calcinée, séparée de l'amiante acide par un peu d'amiante sèche. Le tout fut exactement pesé. Dans cette disposition, en chauffant le tube au point d'amener la décomposition de l'acide iodique, l'oxygène fut seul dégagé, l'iode et l'eau demeurèrent fixés sur l'acide sulfurique et sur la chaux. Deux expériences faites sur l'acide hydraté ont donné une perte d'oxygène de

Première expérience...	22,57	Calcul...	22,81.
Seconde expérience ...	22,38		

Dans la seconde expérience, l'appareil fut disposé de manière à recueillir en même temps l'oxygène sur le mercure, ce qui se fit sans difficulté à l'aide d'une cloche graduée et d'un tube de dégagement très-mince qui montait au sommet de la cloche. Le poids de l'oxygène calculé sur le volume, correction faite de la température et de la pression, donna dans cette expérience 22,52; calcul, 22,81. Enfin l'acide iodique à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau soumis à la même épreuve perdit

	23,42 pour 100.
Le calcul donne........	23,63

L'action de l'alcool sur l'acide iodique est remarquable, et diffère suivant ses trois états. L'acide à 1 équivalent d'eau est très-soluble dans l'alcool à 35 B, qui en dissout près de la moitié de son poids. L'acide anhydre est également assez soluble; mais l'acide à $\frac{1}{3}$ d'équivalent est presque inso-

luble. L'alcool bouillant en prend à peine quelques traces.

Lorsqu'on a dissous l'acide à 1 équivalent d'eau ou bien l'acide anhydre dans l'alcool, si on ajoute de l'acide sulfurique goutte à goutte à la solution, de manière à ne pas trop échauffer la liqueur et qu'on fasse bouillir ensuite, on obtient bientôt un abondant dépôt de paillettes blanches et brillantes. C'est un dépôt d'acide iodique à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau, ainsi que l'ont démontré plusieurs analyses que je crois inutile de consigner ici. Ce passage de l'acide iodique à un état particulier d'hydratation, au milieu de circonstances qui sembleraient propres à donner un éther composé, paraît digne d'intérêt. On pourrait se demander en effet, si, dans quelques-uns des cas où l'acide sulfurique facilite l'éthérification des acides, de l'acide acétique, par exemple, il n'a pas aussi pour effet d'amener l'acide à un état particulier d'hydratation qui favoriserait l'éthérification. On sait, d'un autre côté, toute l'influence qu'exerce la constitution hydrique d'un acide sur les effets qu'il produit au contact de l'alcool. J'ai observé encore que, quand l'acide iodique anhydre se dissolvait dans l'alcool à 35 degrés, il s'en séparait ensuite par la cristallisation à l'état d'acide hydraté contenant 1 équivalent d'eau.

Quant à l'alcool absolu, il ne dissout l'acide iodique sous aucun état et fait passer IO^5, HO à l'état d'acide à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau.

Ainsi, les différences qui existent entre les trois états d'hydratation de l'acide iodique peuvent se résumer de la manière suivante :

1°. IO^5, HO ou bien $3\,IO^5, 3\,HO$, soluble en toutes proportions dans l'eau, soluble dans l'alcool, perdant $\frac{2}{3}$ d'équivalent d'eau à une température de + 130 degrés, et à une température longtemps continuée de 30 à 40 degrés dans une atmosphère sèche.

2°. $IO^5, \frac{1}{3}\,HO$ ou bien $3\,IO^5, HO$, soluble dans l'eau qui le transforme aussitôt en IO^5, HO, mais insoluble dans

l'alcool, et se produisant soit par l'action d'une chaleur convenable, soit par l'action combinée de l'alcool et de l'acide sulfurique sur les deux autres formes de l'acide iodique, soit enfin par l'action de l'alcool absolu sur IO^5, HO

3°. IO^5, ou bien $3\,IO^5$, provenant des deux acides précédents, chauffés à 170 degrés ou au-dessus, se transformant par l'action de l'eau ou de l'alcool à 35 degrés B, en acide hydraté, IO^5, HO.

Cette constitution intéressante de l'acide iodique m'a conduit à l'examen des iodates.

IODATES DE POTASSE.

Iodate neutre. — L'iodate neutre s'obtient très-pur en neutralisant à froid l'acide iodique par la potasse, ou bien à chaud par le carbonate. Les premières et les dernières cristallisations offrent la même composition.

L'analyse a été faite par la perte d'oxygène; il reste, en effet, un iodure de potassium parfaitement neutre.

Le sel est anhydre.

L'iodate avait été introduit dans un tube semblable à celui qui avait servi à l'analyse de l'acide iodique, moins l'acide sulfurique et la chaux; il avait été rempli néanmoins d'amiante, afin d'éviter tout entraînement de substance.

Première expérience...	22,46 pour 100 de perte en oxygène.
Deuxième expérience..	22,49
Troisième expérience..	22,47

Le calcul donne 22,48, en supposant IO^5,KO. Je rapprocherai de suite cette analyse de celle de l'iodate d'argent, qui a été faite avec le même soin, afin d'en tirer quelques inductions sur l'équivalent de l'iode.

Iodate d'argent. — L'iodate d'argent a été formé à l'aide du nitrate d'argent précipité, tantôt par l'acide iodique, tantôt par l'iodate de potasse.

Ce sel reste blanc, à moins qu'on ne l'expose à une très-

vive lumière. Il retient fortement quelques millièmes d'eau d'interposition qu'on ne peut lui enlever qu'en le maintenant longtemps à une température de + 200 degrés, et en le laissant refroidir ensuite au-dessus de l'acide sulfurique recouvert d'une cloche.

Perte d'oxygène.	Première expérience..	17,05 pour 100.
	Deuxième expérience.	17,03
	Troisième expérience.	17,06

Le calcul donne 16,99, en supposant IO^5, AgO.

L'analyse des iodates de potasse et d'argent donne des résultats si rapprochés de ceux que fournit le calcul, en supposant l'équivalent de l'iode égal à 1579,5, qu'il ne me paraît pas probable que cet équivalent puisse être changé.

Je l'ai donc conservé, tel qu'il a été établi par M. Berzelius, dans l'analyse des iodates que je vais passer en revue.

Biïodate de potasse. — Ce sel a été découvert par Sérullas, qui n'a point fixé son état d'hydratation. Il s'obtient en neutralisant la potasse à l'aide d'une solution d'acide iodique contenue dans une burette graduée, et en doublant ensuite la quantité d'acide nécessaire pour amener la potasse à l'état de saturation. Les différents cristaux que l'on retire de la liqueur par des évaporations successives ont tous la même composition.

Ce sel contient un équivalent d'eau qu'il ne perd qu'à + 130 degrés, et qui se trouve entièrement enlevé à + 150 degrés. Il a été impossible de distinguer plusieurs phases dans cette perte d'eau.

Perte d'eau.	Première expérience..	2,31 pour 100.
	Seconde expérience...	2,30

Le calcul donne 2,31, en supposant $IO^5, KO + IO^5, HO$.

Le biiodate a été converti en iodure, et a fourni un résidu de

Première expérience...	57,37 pour 100.
Seconde expérience....	57,57
Calcul...............	57,48

La conversion en iodure s'est faite au fond d'un tube

vide, d'où l'iode et l'eau ont été expulsés après la destruction complète de l'iodate.

Triiodate de potasse. — Ce sel, décrit par Sérullas, se prépare comme le biiodate, en ajoutant 1 équivalent d'acide de plus. Un excès d'acide ne change pas sa constitution. Ce sel éprouve une perte d'eau totale de

Première expérience..	3,27	
Deuxième expérience..	3,28	
Troisième expérience.	3,34	
Quatrième expérience.	3,12	(iodate formé dans une liqueur très-acide).

Calcul, 3,19, en supposant que le sel ait pour formule

$$IO^5,KO + 2IO^5,HO.$$

Cette perte d'eau ne commence qu'à + 170 degrés, et ne peut être complète à cette température ; elle s'arrête pour reprendre à + 240 degrés. Cette perte a été fractionnée de la manière suivante :

1re perte.	Première expér..	2,73	2e perte.	Première expér..	0,55
	Seconde expér...	2,71		Seconde expér...	0,63
Calcul pour $\frac{5}{6}$HO	....	2,65	Calcul pour $\frac{1}{6}$ de 2HO	.....	0,53

La perte d'eau s'effectue visiblement par sixièmes ; de sorte que le triiodate semble un composé de biiodate et d'acide iodique, dans lequel ce troisième équivalent d'acide passe seul à l'état d'acide à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau ; en sorte que le triiodate de potasse chauffé à + 240 degrés doit s'exprimer ainsi :

$$2IO^5,KO + IO^5, \tfrac{1}{3}HO.$$

Nous verrons cette fraction d'eau revenir encore d'une manière très-intéressante dans la constitution de quelques sels.

J'ai cru devoir confirmer la composition du triiodate en le soumettant au même mode d'analyse que l'acide iodique, c'est-à-dire en perdant l'oxygène et en retenant l'iode et l'eau à l'aide de la chaux et de l'amiante sulfurique. L'oxygène a donné une perte de

Première expérience.	22,55
Seconde expérience.	22,47
Le calcul donne.....	22,68

J'ai cherché à produire l'iodate de potasse avec excès de base et cristallisable indiqué par M. Gay-Lussac; mais je n'y ai point réussi : le mélange de 1 équivalent d'acide iodique et de 2 équivalents de potasse fournit un sel qui, par l'action de la chaleur, éprouve une perte d'oxygène de 22,27 pour 100, et qui correspond à la perte de l'iodate neutre, qui est de 22,48.

En mettant la potasse en très-grand excès, il se sépare encore de l'iodate neutre; un sel ainsi formé a éprouvé une perte en oxygène de 22,34. En supposant un iodate bibasique, la perte d'oxygène n'eût été que de 18,41 pour 100.

J'ai eu lieu d'étudier, dans cet examen des iodates de potasse, deux sels qui ont été découverts par Sérullas, mais dont il a omis de déterminer l'hydratation; à part cette omission, les formules données par Sérullas sont exactes.

La première de ces combinaisons a pour formule

$$SO^3,KO + IO^5HO.$$

Sérullas avait préféré la représenter par une combinaison de bisulfate et de biiodate. On ne soupçonnait pas encore les combinaisons salines de deux acides différents surajoutés.

Lorsqu'on chauffe cette combinaison à une température suffisamment élevée, elle laisse un résidu de sulfate neutre sans la moindre trace d'iodure, et la perte d'eau se fait d'une manière fractionnée : la première perte représente assez exactement les deux tiers de l'eau d'hydratation; le dernier tiers ne peut s'enlever sans que la décomposition du sel commence. Deux conversions de ce sel en sulfate m'ont donné un résidu de :

Première expérience.	22,92
Seconde expérience..	23,10
Le calcul donne....	23,23

Quant à la perte d'eau, elle a été de :

Première expérience.	2,28 pour 100.
Seconde expérience.	2,50
Le calcul donne....	2,28 pour $\frac{1}{2}$ HO.

On voit paraître encore une petite quantité d'eau lorsqu'on décompose le sel ; de sorte que l'acide iodique paraît se surajouter simplement au sulfate de potasse et conserver encore dans son état d'hydratation la même disposition moléculaire. C'est absolument ainsi que, dans les sels de M. Péligot, 2 équivalents d'acide chromique s'ajoutent au chlorure de potassium.

M. Jacquelain a découvert deux combinaisons non moins intéressantes et qui semblent encore du même ordre (*Annales de Chimie et de Physique,* t. LXX, p. 319) : la première, composée d'acide nitrique et de bisulfate de potasse anhydre, a pour formule

$$AzO^5,HO + 2SO^3,KO;$$

dans la seconde, l'acide nitrique est remplacé par l'acide phosphorique, et le sel a pour formule

$$PhO^5, 3HO + 2SO^3, KO.$$

Le second sel de Sérullas est formé de biiodate de potasse et de chlorure de potassium ; il a pour formule

$$ClK + IO^5,HO, IO^5,KO.$$

On n'en peut séparer l'eau sans entraîner en même temps du chlorure d'iode. Cette décomposition s'opère vers + 260 degrés. La conversion de ce sel en sulfate a fourni

Première expérience.	37,57
Seconde expérience.	37,47
Le calcul donne.....	37,67

Cette constitution curieuse de plusieurs sels de potasse mérite d'être prise en considération ; elle montre jusqu'à quel point peut s'étendre la variété des arrangements moléculaires ; elle s'écarte surtout de l'idée simple qu'on s'était faite de la constitution saline dans laquelle on est toujours

tenté de placer une base en regard d'un acide qui se trouve en proportion d'équivalent simple ou multiple. Nous croyons qu'on aurait tort de rechercher dans de semblables dispositions le remplacement exact d'un acide par un autre acide, ou bien d'une base par un sel; de rechercher, en un mot, des correspondances analogues à celles que M. Graham s'est efforcé d'établir pour plusieurs combinaisons salines.

La composition des chromates, des sulfates et surtout des iodates de potasse démontre qu'un sel constitué par un acide peut prendre un second ou un troisième équivalent du même acide dans des états très-variables; anhydre, hydraté et même à différents degrés d'hydratation.

La composition de l'iodosulfate de Sérullas, des sels de M. Péligot et de ceux de M. Jacquelain, démontre qu'un acide de nature ou de composition très-variable peut s'ajouter aux différents groupements qui constituent les sels de potasse.

Le chloroiodate de Sérullas offre une troisième variété dans ces modes particuliers d'association.

Les modes qui sont connus ne sont probablement pas les seuls qui puissent se produire : des recherches faites dans ce sens en feront immanquablement découvrir de nouveau. Faut-il en conclure que ces arrangements moléculaires sont infiniment variables, et que ceux qui s'appliqueront à la potasse pourront s'étendre à toutes les bases? Nous ne le pensons pas. Chaque base minérale nous paraît posséder certaines dispositions à contracter des arrangements particuliers qu'on ne s'est point encore efforcé de définir, et qui constitueraient cependant son histoire essentielle. Parmi ces dispositions, quelques-unes pourront s'étendre à d'autres bases : ce sont les dispositions de cette nature que M. Graham a cherché à mettre en évidence dans ses recherches sur l'hydratation des sels; mais les dispositions spéciales qui appartiennent en propre à chaque base nous semblent lui avoir complétement échappé.

Ce point de vue, que nous croyons nouveau, nous a surtout frappé dans l'examen des iodates, parce que dans ces sels l'influence de l'acide paraît s'effacer entièrement. On peut y saisir la constitution de la base avec toute sa délicatesse et toute sa mobilité; tandis que dans les sels examinés par M. Graham, l'acide exerce une prédominance qui régit et fixe invariablement le groupement des molécules. Nous plaçons dès maintenant ces considérations pour préparer à la constitution très-remarquable des iodates dans l'examen desquels nous allons entrer.

Iodate de chaux. — Ce sel a été obtenu par le mélange tantôt du chlorure, tantôt du nitrate calcique avec l'acide iodique. Sa précipitation n'est pas immédiate, mais elle ne tarde pas à se faire sous forme de petits cristaux très-brillants et très-abondants. L'iodate de chaux est d'ailleurs assez soluble pour se déposer d'une solution bouillante.

Ce sel est hydraté : les cristaux se mouillent assez facilement et retiennent une petite quantité d'eau d'interposition, lorsqu'on les sèche entre des feuilles de papier joseph. Ils sont efflorescents dans une atmosphère sèche, mais n'abandonnent leur eau qu'avec une extrême lenteur. A + 60 degrés cette perte est très-sensible, mais très-lente encore. A + 100 degrés elle est rapide, mais elle n'est pas complète; l'iodate de chaux retient une dernière fraction d'eau qu'il ne perd qu'à + 190 degrés très-lentement, mais complétement.

Le sel anhydre, converti en sulfate, a donné

Première expérience.	14,35
Seconde expérience.	14,44
Calcul............	14,40 pour IO^5, Ca O.

La perte d'eau totale d'un sel séché entre des feuilles de papier joseph a donné :

Première expérience.	22,62
Seconde expérience..	22,40

Le calcul donne 21,74, en supposant que le sel renferme 6 équivalents d'eau.

Le sel hydraté, converti en sulfate, a fourni :

Expérience.	11,15 pour 100 de chaux,
Calcul.....	11,27 (en supposant 6 équivalents d'eau).

La première perte d'eau faite à + 100 degrés a donné :

Première expérience.	18,56 pour 100.
Seconde expérience..	18,28
Calcul.............	18,11

En supposant cette perte de 5 équivalents d'eau, la seconde perte, effectuée à + 190 degrés, a fourni :

Première expérience.	5,04
Seconde expérience..	4,99
Calcul.............	4,42

Dans toutes les analyses qui précèdent, la quantité d'eau excède le calcul, et la quantité de chaux est un peu plus faible que le nombre théorique, en raison de l'eau d'interposition. Dans d'autres analyses, dont nous allons donner les résultats, le contraire a lieu pour la première perte d'eau, et la seconde se trouve très-rapprochée du calcul. Le sel sur lequel ces dernières analyses ont été faites avait séjourné quelque temps dans une atmosphère sèche.

Perte d'eau totale....	Première expérience..	21,47		
	Deuxième expérience.	21,49		
	Troisième expérience.	21,43	Calcul....	21,74
Première perte d'eau.	Première expérience..	17,71		
	Seconde expérience...	17,72	Calcul ...	18,11
Seconde perte........	Première expérience..	4,72		
	Seconde expérience...	4,61	Calcul ...	4,42

Ces analyses établissent,

1°. Que l'iodate de chaux anhydre a pour formule IO^5,CaO ;

2°. Que l'iodate cristallise dans une solution neutre, ou bien se précipite dans une liqueur acide avec 6 équivalents d'eau, toujours à l'état neutre,

$$IO^5, CaO + 6HO.$$

3°. Que l'iodate conserve 1 équivalent d'eau jusqu'à + 190 degrés, et se représente ainsi par

$$IO^5, CaO, HO.$$

Si maintenant l'on examine la constitution de plusieurs sels de chaux, on y retrouve cet équivalent d'eau avec une persistance remarquable. Ainsi le chlorure de calcium contient 6 équivalents d'eau, dont 4 se perdent dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; or, si l'on suppose un instant que $\underline{CaO, HO}$ constitue un groupement unique, une seule base, on trouvera que la combinaison de cette base avec l'acide chlorhydrique devra se représenter par

$$\underline{CaO, HO} + HCl = CaCl + 2HO.$$

On comprend que, dans une disposition semblable, l'acide chlorhydrique se sépare facilement de la chaux, malgré la grande affinité du chlore pour le calcium. Ce chlorhydrate de chaux hydratée se représente dans l'oxychlorure de calcium. Ce composé, d'une constitution bien déterminée, a pour formule

$$CaCl + 3CaO + 5HO.$$

Ce qui se traduit très-bien par

$$\underline{CaO, HO}, ClH + 3\,\underline{CaO, HO} \text{ chlorhydrate quadribasique.}$$

L'eau se trouve justement dans la proportion nécessaire pour arriver à cette interprétation.

On retrouve encore ce même groupement dans le citrate de chaux qui correspond à l'acide citrique,

$$\overline{Ci}, 3HO + HO;$$

il contient 4 équivalents d'eau pour 3 équivalents de base, c'est-à-dire

$$\overline{Ci}, 3\,\underline{CaO, HO} + HO.$$

Il n'est pas inutile de rappeler la solubilité de la chaux plus grande dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

Enfin, si l'on rapproche de tous ces faits l'isomorphisme

bien constaté de la soude avec la chaux, plus 1 équivalent d'eau, de NaO avec CaO, HO; si l'on rapproche encore les propriétés si différentes du sulfate de chaux hydraté et du même sel anhydre, on sera bien tenté de croire qu'il existe deux groupements bien distincts qui contiennent tous les deux du calcium et qui jouent le rôle de base, mais qui constituent des bases très-différentes dont l'une a pour formule CaO, et l'autre CaO, HO (1).

Il ne résulte pas de l'existence de ces deux bases qu'un même acide doive nécessairement former des sels avec l'une et l'autre. On comprend très-bien que, dans les limites où l'expérience et l'observation se trouvent retenues, un acide se combine de préférence avec l'une d'elles et ne puisse pas se combiner avec l'autre.

Iodate de baryte. — On n'obtient ce sel à l'état de pureté qu'en versant la baryte caustique dans de l'acide iodique en grand excès, et en faisant bouillir ensuite. L'iodate se précipite sous forme d'une poudre blanche, qui est d'un aspect cristallin quand on l'examine au microscope. Le sel doit ensuite être lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci cesse d'être acide.

Le sel qu'on obtient ainsi contient de l'eau qu'il perd à + 130 degrés; l'analyse a donné :

Première expérience.	3,43 pour 100.
Seconde expérience.	3,36
Calcul.............	3,57 pour HO.

Le même sel, converti en sulfate, a fourni :

Première expérience.	30,38 pour 100 de baryte.
Seconde expérience..	30,42
Calcul..............	30,36

(*) Le sulfate de chaux déshydraté par une température qui ne dépasse pas 130 degrés nous paraît se rattacher encore au groupement CaO,HO. Il constitue alors quelque chose d'analogue aux acides organiques déshydratés, l'acide lactique par exemple, et se trouve toujours disposé à reprendre son eau de constitution.

Enfin une conversion du sel anhydre en sulfate a donné :

	31,93 pour 100 de baryte,
Calcul....	31,51

ainsi l'iodate de baryte a pour formule

$$IO^5, BaO, HO.$$

Lorsqu'on n'a pas le soin de faire bouillir l'iodate de baryte en présence d'un excès d'acide iodique, le précipité retient opiniâtrément de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 pour 100 de baryte qui ne tarde pas à se carbonater et que l'on ne peut enlever par les acides. Il se produit une fixation analogue lorsqu'on précipite le nitrate ou le chlorure barytique par l'acide iodique, même en grand excès. Que l'on fasse bouillir le mélange et qu'on lave ensuite l'iodate précipité à l'eau chaude, c'est en vain; on ne parvient point à séparer le sel qui s'y trouve fixé : on peut pousser le lavage jusqu'à réduction du précipité au quart de son volume primitif par la dissolution insensible de l'iodate, sans que le quart restant ait perdu le nitrate ou le chlorure qui s'y sont incrustés.

M. Mitscherlich a observé un fait analogue dans la précipitation du sulfate de baryte par le nitrate de cette base; l'on sait également que quand on ajoute un grand excès d'ammoniaque au sulfate de magnésie, il se précipite un hydrate grenu qui contient 1,6 pour 100 d'acide sulfurique dont on ne peut le débarrasser par le lavage. Indépendamment de l'intérêt théorique des faits de cette nature, on comprend toute l'importance qu'ils prennent dans les recherches analytiques.

Avant d'arriver à la préparation bien simple que j'ai donnée pour obtenir l'iodate de baryte pur, j'ai varié infiniment le mode de précipitation; j'ai fait aussi un grand nombre d'analyses qui toutes m'ont fourni de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 pour 100 de baryte en excès, de sorte que le fait de la fixation insolite de certaines substances solubles dans des proportions anormales me paraît hors de doute. J'insiste pour faire remarquer que, dans tous les cas, l'iodate de baryte était sous

une forme cristalline bien distincte. C'est à la suite de ces analyses que j'ai reconnu la source des acides nitrique et chlorhydrique contenus dans l'acide iodique préparé par l'iodate de baryte.

Quant à la constitution de l'iodate de baryte, elle se trouve en rapport avec plusieurs sels de cette base; ainsi, l'oxalate et l'acétate de baryte renferment aussi 1 équivalent d'eau. Le chlorate de la même base dont j'ai eu lieu de refaire l'analyse en suivant d'autres recherches fournit de beaux cristaux contenant également 1 équivalent d'eau. Le tartrate qui a pour formule T + 2 Ba O contient 2 équivalents d'eau; le chlorure en contient 2 pour un seul équivalent de barium; mais ceux-ci doivent se disposer comme dans le chlorure de calcium, et former ainsi un chlorhydrate de BaO, HO :

$$BaCl + 2HO = BaO,HO + ClH.$$

Iodate de strontiane. — Ce sel n'offre aucune particularité; il se précipite très-pur en ajoutant l'acide iodique aux sels solubles de strontiane. Il contient 1 équivalent d'eau qu'il perd au-dessus de + 100 degrés.

Perte d'eau.....	3,88
Calcul.........	3,93 pour HO.

Conversion du sel hydraté en sulfate :

Première expérience.	22,51
Seconde expérience.	22,49
Calcul............	22,80

conversion du sel anhydre en sulfate :

Expérience.	23,34
Calcul.....	23,73

ainsi cet iodate a pour formule :

$$IO^5,StO,HO.$$

Iodate de soude. — Ce sel s'obtient comme l'iodate neutre de potasse. C'est le plus soluble des iodates. De 0 à 40 degrés, il peut contenir des quantités d'eau qui varient

de 43 à 8 pour 100; ces deux états constituent deux termes extrêmes avec un grand nombre d'hydrates intermédiaires.

J'ai étudié avec le plus grand soin ces différents états d'hydratation sans parvenir toujours à les bien séparer les uns des autres et à déterminer exactement les circonstances qui en provoquent la formation. Je me contenterai de donner les résultats analytiques qui m'ont offert le plus de netteté. Les deux termes extrêmes s'obtiennent avec moins de difficulté que les autres.

Le sel qui se dépose d'une solution bouillante, ou même d'une solution maintenue à + 70 degrés, est anhydre.

Tous les hydrates de ce sel maintenus au-dessus de l'acide sulfurique perdent leur eau jusqu'à ce qu'ils soient réduits à ne plus contenir que 8 pour 100, ce qui correspond à 2 équivalents.

Perte d'eau :	Première analyse.	8,39
	Seconde analyse. .	8,30
	Calcul.	8,31

Le même iodate converti en sulfate, après avoir perdu son eau, a donné 15,58 pour 100 de soude; calcul, 15,79. Ainsi, dans un état d'hydratation bien déterminé, l'iodate de soude a pour formule

$$IO^5, NaO, 2HO.$$

L'iodate de soude qu'on laisse d'abord cristalliser à + 10 degrés et dont on maintient ensuite les eaux mères à la température de 0 degré, donne une cristallisation abondante : les cristaux placés quelques instants sur une feuille de papier joseph, et recouverts durant ce temps par une cloche humide qui plonge dans de l'eau maintenue à 0 degré, ont donné en eau :

Première expérience.	42,15 pour 100.
Deuxième expérience.	42,07
Troisième expérience.	40,62

Le calcul donne 42,15 pour IO^5, NaO + 16HO. En analysant d'heure en heure le produit précédent conservé

dans les mêmes conditions, on voit qu'il perd toujours de l'eau jusqu'à ce qu'il arrive à n'en plus contenir que 35 pour 100.

Ainsi, on obtient successivement

38,27 pour 100.
37,30

puis enfin

35,54
35,65

Ce dernier état d'hydratation correspond à

$IO^5,NaO, 12HO.$

Le calcul donne 35,36. Lorsqu'on laisse monter la température à + 10, + 15 degrés, les cristaux précédents perdent encore de l'eau et se trouvent, après avoir passé quelques jours dans cette atmosphère humide non renouvelée, en contenir pour 100,

Première expérience.	31,51
Seconde expérience..	31,44

ce qui correspond à IO^5, $NaO + 10HO$. Le calcul donne 31,29. On tombe assez souvent sur l'iodate de soude à 10 et à 12 équivalents d'eau, en faisant cristalliser la solution à + 6, + 8 et + 10 degrés.

Si l'on fait cristalliser le sel à partir de + 20 degrés, l'hydratation varie suivant le degré de concentration et la rapidité avec laquelle se déposent les cristaux. Ainsi, les premiers cristaux consistent ordinairement en octaèdres très-volumineux : c'est un iodate qui contient 6 équivalents d'eau :

Première expérience.	20,55
Seconde expérience..	21,40
Calcul.............	21,45 pour $IO^5,NaO, 6HO$.

Mais la même solution qui avait fourni les cristaux précédents donna ensuite des cristaux aiguillés dans lesquels on ne trouva plus que

Première expérience.	15,16 pour 100.
Seconde expérience..	15,40

Le calcul donne 15,40 pour IO^5, $NaO + 4HO$. Enfin, dans la même solution se formèrent en dernier lieu des houppes cristallines très-distinctes des cristaux précédents et qui se trouvèrent ne plus contenir que

Première expérience.	8,31
Seconde expérience..	8,08

On se trouve ainsi ramené à l'iodate de soude à 2 équivalents résultant de tous les hydrates précédents conservés dans une atmosphère sèche.

Si ces différents sels ont des solubilités différentes, ce qui est présumable, la solubilité de l'iodate de soude devra se représenter de 0 à + 40 degrés par une ligne très-flexueuse.

Il est à remarquer que l'iodate de soude présente au plus haut degré l'hydratation particulière qui appartient déjà au plus grand nombre des sels de soude. Il paraît l'emporter sur tous les autres par la variété et la mobilité de ce caractère.

J'ai échoué dans la préparation de l'iodate basique indiqué par M. Gay-Lussac, aussi bien que dans celle de l'iodate de potasse basique.

Un iodate de soude cristallisé en présence d'un excès de soude a donné, après sa conversion en sulfate,

	15,60 de soude pour 100.
Calcul...	15,79 pour IO^5,NaO.

Cet iodate avait été préalablement déshydraté et avait fourni 8,90 d'eau; c'était, par conséquent, un iodate neutre à 2 équivalents d'eau.

Dans les analyses très-nombreuses des différents iodates, je n'ai pas rencontré un seul cas qui me permît de soupçonner l'existence des iodates basiques, malgré l'assertion contraire de M. Gay-Lussac qui a considéré l'acide iodique comme ayant une grande tendance à former des sous-sels.

L'acide iodique forme avec la soude des sels acides extrêmement solubles, mais qui se prennent en masses blanches

presque gommeuses, dont l'analyse ne m'a fourni aucun résultat assez net pour être enregistré.

Iodate de magnésie. — L'acide iodique ne précipite pas la solution concentrée des sels de magnésie. Si l'on traite la magnésie calcinée ou le carbonate de magnésie par l'acide iodique, on la dissout, et par le refroidissement et la concentration des liqueurs, on obtient une cristallisation abondante d'iodate de magnésie.

Ce sel ne peut être ni acide ni alcalin (1), il contient de l'eau qu'il ne perd pas au-dessus de l'acide sulfurique, mais qu'une chaleur suffisante lui enlève entièrement. Cette perte a été trouvée de

Première expérience..	16,16 pour 100.
Deuxième expérience.	16,12
Troisième expérience.	15,95
Calcul...............	16,14 pour 4HO.

Le sel calciné, puis traité par l'acide nitrique et calciné de nouveau, a fourni

Première expérience.	10,71 d'oxyde pour 100.
Seconde expérience..	10,73
Calcul.............	11,07

Ainsi l'iodate de magnésie est un sel neutre qui a pour formule

$$IO^5, MgO, 4HO;$$

mais les 4 équivalents d'eau ne se séparent pas en même temps.

---

(1) Lorsque j'ai produit l'iodate de magnésie pour la première fois, j'opérais sur une magnésie dont j'avais reconnu les caractères, mais dont j'ignorais l'origine. Je fis deux solutions dans l'eau; l'acide fut mis en excès dans l'une, dans l'autre l'iodate fut tenu en ébullition en présence d'un excès de magnésie. Les deux liqueurs, mises à évaporer séparément, donnèrent l'une et l'autre de l'iodate de magnésie neutre, mais d'une hydratation différente; ainsi, l'iodate qui avait bouilli sur la magnésie en excès cristallisa avec 6 équivalents d'eau, dont 2 équivalents se perdaient facilement par efflorescence.

Il me fut impossible de reproduire cet hydrate particulier avec une magnésie d'origine différente.

De 100 à 150 degrés la presque totalité de l'eau s'échappe, mais il en reste une fraction très-faible qui ne s'échappe qu'à + 210 degrés. Deux tubes furent inutilement maintenus pendant huit heures à une température qui varia de 150 à 170 degrés, l'iodate qu'ils contenaient conserva cette dernière partie d'eau sans la moindre soustraction. La perte fut égale dans les deux expériences lorsqu'on éleva la température à + 220 degrés:

Première expérience.	0,66 pour 100.
Seconde expérience.	0,66
Calcul.............	0,67 pour $\frac{1}{6}$ HO,

en calculant sur IO^5, MgO + 4HO. Ainsi, sur les 4 équivalents d'eau il s'en échappe 3 $\frac{5}{6}$ équivalents, et le dernier sixième ne part qu'à une température beaucoup plus haute.

C'est aussi un sixième d'équivalent d'eau que retient le triiodate de potasse : en sorte que l'iodate de magnésie qui a supporté une chaleur supérieure à + 170 degrés, se comporte comme s'il était passé à l'état de triiodate, comme si 3 équivalents de magnésie s'étaient superposés pour constituer un nouvel oxyde différent du premier. L'eau se fractionne de la même façon, et la dernière fraction se perd dans les deux cas à une température bien voisine, à + 240 degrés dans le triiodate de potasse, à + 220 degrés dans l'iodate de magnésie modifié par la chaleur.

Si l'on examine ensuite l'iodate de magnésie ainsi modifié, on trouve que de très-soluble qu'il était lorsqu'il contenait son eau d'hydratation, il est devenu d'une insolubilité complète. 1 gramme d'iodate de magnésie, chauffé à + 250 degrés, fut mis en ébullition durant deux jours dans 500 grammes d'eau distillée, renouvelée à mesure qu'elle s'évaporait, sans qu'au bout de ce temps la dissolution se fût entièrement opérée. On est bien tenté d'admettre, en présence de ces faits, que l'oxyde de magnésium peut, aussi bien que l'oxyde de calcium, offrir des groupements très-

différents; que dans l'eau cet oxyde est uni à 4 équivalents d'eau et constitue ainsi un oxyde analogue à l'oxyde hydraté de calcium, tandis que l'autre offre une superposition de plusieurs équivalents de l'oxyde anhydre. Ce point de vue trouve sa confirmation dans plusieurs sels de magnésie; ainsi, le molybdate contient 4 équivalents d'eau; il en est de même du tartrate. Le chlorure en contient 5, ce qui est conforme à la disposition déjà signalée pour les chlorures de calcium et de barium,

$$MgCl + 5HO = MgO,4HO + HCl.$$

Les carbonates de magnésie, d'une constitution si singulière, s'expliquent très-bien par l'intervention de ces deux modes de groupement, et quant aux 3 équivalents de magnésie anhydre réunis en un seul, ils paraissent en accord avec les données minéralogiques le mieux établies.

Cependant, avant d'adopter une modification aussi profonde dans la valeur de l'oxyde de magnésium, j'ai cru convenable d'étendre l'analyse des sels fournis par cette base, de les reprendre de ce nouveau point de vue. C'est un examen que je poursuis en ce moment.

Iodate de cuivre. — Les difficultés de toute nature que j'ai rencontrées dans l'analyse de l'iodate de cuivre, sous les nombreuses formes qu'il présente, m'ont fait comprendre que M. Graham ait dit, au sujet des oxalates du même métal, qu'après les avoir particulièrement examinés, ils lui offrirent tant d'anomalies qu'il n'en put tirer aucune conclusion. Ce sont des composés vraiment protéiformes, mais qui manifestent au plus haut degré les ressources de la chimie minérale pour arriver aussi bien que la chimie organique à une très-grande variété de résultats dans l'emploi des mêmes éléments.

Première forme de l'iodate de cuivre. — Lorsqu'on verse l'acide iodique dans les sels de cuivre, nitrate ou sulfate, il se fait un précipité blanc-bleuâtre très-volumineux qui se

redissout assez facilement quand on agite la liqueur ou bien quand on verse une grande quantité d'eau sur le précipité formé. Mais si l'on attend quelques instants, ou si l'on chauffe la liqueur, ce précipité ne tarde pas à changer d'aspect; il devient compacte, grenu, prend une teinte plus foncée et se trouve tout à fait insoluble. La liqueur qui a formé le premier précipité ne tarde pas non plus à se troubler, et à laisser déposer un iodate grenu et insoluble.

Si le précipité soluble a été rapidement exprimé entre des feuilles de papier joseph, il conserve pendant quelque temps son premier aspect; mais bientôt il acquiert une teinte différente, devient dur et grenu, et si on l'a laissé sur le papier joseph, il s'humecte fortement, quoiqu'il ait été bien exprimé auparavant; il est alors tout à fait insoluble.

L'iodate de cuivre, soluble, d'une existence éphémère, est sans doute un iodate plus hydraté que celui qui en dérive, et qu'on peut laver, dessécher et analyser sans peine.

J'ai cherché si l'on trouverait un oxyde correspondant à cet iodate, et j'ai reconnu que l'oxyde de cuivre, précipité par la potasse à la température de la glace fondante, et lavé ensuite avec de l'eau toujours refroidie à 0 degré, se dissolvait très-bien dans l'acide iodique maintenu à une basse température; mais en très-peu de temps la dissolution se trouble, surtout si elle reprend la température ambiante, et bientôt elle laisse déposer l'iodate insoluble.

Ce premier état de l'iodate de cuivre, bien qu'il soit insaisissable, me paraît assez bien caractérisé pour qu'on puisse en rapprocher quelques cas analogues. On sait qu'il existe un assez grand nombre de précipités qui ne se forment qu'avec lenteur; il est très-probable que dans ces circonstances on se trouve sur la limite de deux sels différents qui peuvent être fournis par le même oxyde sous deux états également différents; la quantité d'eau peut amener cette différence dans les états de l'oxyde; mais l'oxyde peut encore

affecter des états très-divers et les faire passer dans la constitution des sels sans que l'hydratation intervienne.

Deuxième forme de l'iodate de cuivre. — Lorsqu'on verse le nitrate ou le sulfate de cuivre dans l'acide iodique, on obtient presque instantanément la modification insoluble; cet iodate insoluble est d'un bleu clair quand il est pur. Si le sel de cuivre contient du fer, sa couleur est verte.

Cet iodate s'obtient pur en traitant le carbonate de cuivre ou l'oxyde de cuivre obtenu à une tempésature de + 15 à 20 degrés et tout récemment préparé, par une solution d'acide iodique en excès. Il est encore pur lorsqu'on verse le nitrate ou le sulfate de cuivre dans l'acide iodique; mais si l'on fait l'inverse, l'iodate retient fortement soit du sulfate, soit du nitrate de cuivre interposé.

L'iodate de cuivre ainsi préparé contient 1 équivalent d'eau qui ne se sépare du sel qu'à une température de + 240 degrés.

		Perte d'eau.
Iodate provenant du sulfate versé dans l'acide iodique............................	Première expér.	4,32
	Seconde expér.	4,54
Iodate provenant du carbonate du carbonate traité par l'acide iodique en excès..........	Première expér.	4,32
	Deuxième exp..	4,41
	Troisième exp.	4,32
	Calcul........	4,16
Iodate anhydre converti en oxyde...........	Première expér.	19,28
	Seconde expér.	19,29
	Calcul....	19,22

Ainsi l'iodate de cuivre insoluble obtenu dans les circonstances indiquées a pour formule

$$IO^5,CuO,HO.$$

La quantité d'acide sulfurique retenue par l'iodate formé en versant l'acide iodique dans le sulfate a été déterminée dans deux expériences; elle correspond à 2,5 pour 100 de sulfate de cuivre. On arrive très-bien à déterminer l'acide sulfurique mêlé à une grande propriété d'iodate de cuivre en détruisant complétement celui-ci, d'abord avec l'acide

chlorhydrique concentré, puis avec le zinc métallique qu'on ajoute après qu'il s'est fait un grand dégagement de chlore. On doit, en ajoutant le zinc, étendre la liqueur d'une assez grande quantité d'eau. On précipite ensuite l'acide sulfurique à l'aide du nitrate de baryte.

Quant au nitrate de cuivre, je me suis contenté de constater la présence de l'acide nitrique dans l'eau qui se sépare de + 230 à + 240 degrés.

J'ai, en outre, analysé ces différents iodates, afin de savoir s'ils ne constituaient pas des sels doubles; mais la proportion d'oxyde et d'acide iodique ne permet pas d'admettre cette supposition. Les iodates sulfatés et nitratés constituent autant de variétés de la seconde forme de l'iodate de cuivre. Ils viennent augmenter les exemples d'interposition insolite sur lesquels j'ai insisté au sujet de l'iodate de baryte.

Troisième forme de l'iodate de cuivre.—Lorsque l'oxyde de cuivre préparé à la température de + 15 degrés à + 20 degrés a supporté des lavages trop prolongés, lorsqu'il est préparé depuis quinze à vingt heures, ou bien encore lorsqu'il a été tenu quelque temps en ébullition avec l'eau, et est devenu tout à fait noir, l'acide iodique le transforme en une poudre d'un gris olivâtre. Une ébullition de plusieurs heures ne fait pas disparaître cette teinte, que l'on serait tenté d'attribuer à de l'oxyde interposé résistant à l'action de l'acide iodique; mais il n'en est rien : dès le premier contact, l'oxyde a pris la quantité d'acide avec laquelle il doit se combiner; c'est un iodate d'une constitution particulière qui s'est formé.

Cet iodate perd son eau à une température un peu plus haute que l'iodate précédent. Cette déshydratation fut faite plusieurs fois d'une manière parallèle. Le précédent IO^5,CuO,HO est toujours entièrement déshydraté avant que celui-ci ait commencé à donner son eau : il ne la fournit, en effet, que de + 270 à 280 degrés, environ 40 degrés au-dessus du point de décomposition du précédent.

Cette quantité d'eau est également plus faible ; elle a été trouvée de :

Première expérience...	3,27
Deuxième expérience..	3,37
Troisième expérience..	3,33
Quatrième expérience..	3,19

Le calcul donne 2,83 pour $\frac{2}{3}$ HO combinés à IO^5,CuO. Comme dans toutes ces déterminations d'eau, il est impossible d'éviter la présence de quelques traces de matières organiques qui amènent la décomposition d'une petite quantité d'acide, il en résulte que l'expérience donne toujours une proportion d'eau trop forte de trois à quatre millièmes. Ce fait s'est présenté d'une manière constante dans les déterminations d'eau à une température un peu haute lorsque cette perte n'était pas fractionnée ; car, dans ce dernier cas, la première perte se trouvait seule un peu trop forte.

Quant à la détermination des autres éléments, elle a été faite par le dosage du cuivre. L'iodate anhydre a donné :

Première expérience....	19,32	en oxyde.
Seconde expérience.....	19,27	
Calcul.................	19,22	
L'iodate hydraté a donné	18,88	
Calcul.................	18,70	

S'il s'agit d'interpréter l'iodate IO^5, CuO, $\frac{2}{3}$HO, je crois qu'il faut l'envisager comme un iodate acide semblable au triiodate de potasse, et le représenter par

$$IO^5,3CuO + 2IO^5HO;$$

je considère qu'ici 3 équivalents d'oxyde de cuivre se superposent exactement comme dans l'iodate de magnésie, et que ces 3 équivalents ainsi groupés forment un oxyde bien différent. Je pourrais appuyer ce point de vue sur les divers sels de cuivre dont la composition a été le mieux déterminée ; mais une semblable discussion exigerait trop de développements, et ne peut se faire que dans un nouvel examen des sels de cuivre. J'en dirai autant de la forme sui-

vante, que j'ai encore eu lieu d'observer dans l'iodate de cuivre.

Quatrième forme de l'iodate de cuivre. — En prenant l'oxyde de cuivre calciné au rouge durant plusieurs heures et en le laissant quelques instants au contact d'une solution d'acide iodique, on ne voit point l'oxyde changer d'aspect; mais si l'on jette le tout sur un filtre, et qu'on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage perdent toute réaction acide, on trouve que cette poudre noire peut perdre 70 pour 100 de son poids en iode et en oxygène. En un mot, quelques instants de contact ont suffi pour convertir l'oxyde de cuivre en iodate sans qu'aucun changement physique appréciable au premier abord soit venu indiquer la réaction. Cet iodate noir rappelle, d'une manière très-remarquable, les sels bruns fournis par l'oxyde de cuivre et rencontrés soit dans le règne minéral, soit parmi les produits artificiels.

Ce quatrième iodate se distingue encore par sa constitution des trois premiers : il perd son eau à + 270 degrés ou + 280 degrés, mais il en contient moins que tous les autres :

Première expérience.	2,58 d'eau pour 100.
Seconde expérience..	2,61

Pour la proportion d'oxyde de cuivre il s'en éloigne davantage encore :

Première expérience..	29,70
Deuxième expérience..	30,80
Troisième expérience.	31,22

les deux derniers proviennent d'un iodate préparé à froid; le premier avait été chauffé au contact d'une solution d'acide iodique. Si l'on faisait bouillir quelques instants, l'iodate noir se convertirait en iodate gris de la troisième forme :

$$IO^5, 3\,CuO + 2\,IO^5, HO.$$

La quantité d'eau perdue par l'iodate de cuivre noir et la proportion d'oxyde contenue forcent d'admettre une quantité relative d'oxyde double de celle que renferme le sel

précédent; de sorte que celui-ci aurait pour formule

$$IO^5, 6CuO + 2IO^5, HO.$$

Le calcul donne en effet :

En oxyde...	31,49
En eau.....	2,38

Ce serait encore un sel avec 3 équivalents d'acide et un seul équivalent de base, mais cette base contiendrait 6 équivalents d'oxyde de cuivre superposés et contractés en un seul équivalent d'un oxyde tout différent.

La formation de ce dernier iodate fait soupçonner l'existence d'un grand nombre de sels méconnus jusqu'ici et qui seraient formés par les oxydes calcinés. On a conclu qu'il n'y avait pas combinaison parce que l'oxyde ne changeait pas d'aspect; l'iodate de cuivre montre qu'il faut aller plus loin dans l'examen.

J'ai borné ici l'étude des iodates; quelques-uns ne sont pas abordables. L'iodate d'ammoniaque neutre n'a qu'une existence éphémère; il éprouve une perte incessante d'ammoniaque qui le rend vraiment insaisissable, et les iodates acides de la même base fulminent avec violence à une température de + 170 degrés avant d'éprouver aucune perte d'eau. L'iodate de fer se décompose à la température ordinaire en se peroxydant. Quant aux autres, je n'ai pas tardé à m'apercevoir que leur histoire se liait avec tant d'intimité à l'histoire de chaque base, qu'elle en devenait réellement inséparable. Je ne pouvais, dans un seul travail, aborder une aussi grande variété de questions; mais, si je ne me trompe, la constitution des iodates qui ont été passés en revue suffit pour provoquer un examen nouveau du rôle qu'on doit désormais assigner à plusieurs bases.

Une même base peut recevoir des modifications aussi profondes que celles qui ont été assignées à un même acide par M. Graham ; ces modifications passent dans toutes les associations que la base contracte, et l'on reconnaîtra sans doute bientôt que l'oxygène et un métal, tout en demeurant

unis dans les mêmes proportions, peuvent constituer des groupements assez différents pour que l'un soit éloigné de l'autre autant que l'oxyde de cuivre l'a été jusqu'ici de l'oxyde de plomb.

Ces variations moléculaires des bases ne sont pas compatibles avec la constitution des sels, telle qu'elle semblait réglée depuis les belles recherches de M. Graham; les iodates se trouvent manifestement soustraits à ce régime imposant de l'acide dont les différents hydrates devaient fonder toute la série saline. Peut-être cette influence se conservera-t-elle pour quelques groupes restreints; mais, dans le plus grand nombre des cas, les différents acides affecteront simplement une préférence pour tel ou tel arrangement de la base, et le plus souvent sans doute, en subiront tous les arrangements.

ACTION DE L'AMMONIAQUE LIQUIDE SUR PLUSIEURS CHROMATES DU GROUPE MAGNÉSIEN;

PAR MM. MALAGUTI ET SARZEAU.

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 30 octobre 1843.)

PREMIÈRE PARTIE.

Depuis longtemps nous avions remarqué qu'en versant de l'ammoniaque sur du chromate de cuivre préparé par double décomposition, on obtenait une dissolution d'un beau vert foncé qui, abandonnée pendant longtemps à une basse température, déposait de beaux prismes à base rhombe.

Avant de soumettre ces cristaux à l'analyse, nous les avions supposés analogues au sulfate de cuivre ammoniacal ordinaire. Nous avions cru que l'ammoniaque avait enlevé au chromate basique de cuivre l'excès de base, et qu'une

fois le chromate réduit à neutralité, il s'était comporté vis-à-vis de l'ammoniaque comme le sulfate neutre de cuivre.

Mais les résultats de l'analyse nous amenèrent plutôt à croire que l'ammoniaque enlevait une portion de l'oxyde de cuivre en le remplaçant proportionnellement; de sorte qu'il en résultait un chromate identiquement basique, avec la seule différence qu'une portion de l'oxyde métallique avait été remplacée par une portion équivalente d'ammoniaque.

Ce fait, qui ne pouvait être isolé, nous engagea à étendre nos recherches à d'autres chromates du groupe magnésien, dans l'espoir de trouver de nouveaux rapprochements entre les oxydes de ce groupe qui est, du reste, si bien justifié, et en même temps de nouveaux faits non prévus par les analogies.

Nous venons aujourd'hui rendre compte à l'Académie des résultats que nous avons obtenus en examinant l'action de l'ammoniaque sur les chromates du groupe magnésien dont les oxydes sont très-solubles dans cet alcali, c'est-à-dire les chromates de cuivre, de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt.

Les dissolutions salines neutres de ces métaux, lorsqu'elles sont décomposées par le chromate neutre de potasse, donnent un précipité qui est loin d'être neutre et d'être pur. Il n'est pas neutre, parce que la liqueur surnageante est acide; il n'est pas pur, parce qu'il est lié intimement avec du chromate de potasse, qui n'en peut être séparé qu'à grande peine par une très-longue ébullition.

En outre, il y a quelques-uns de ces chromates dont le degré de basicité change en vertu de l'action que l'eau bouillante exerce sur eux.

Mais quelle que soit leur composition, il suffit de la déterminer pour pouvoir saisir le rapport qui existe entre la matière soumise à l'expérience et le produit qui en est dérivé.

Quant à la marche que nous avons suivie pour analyser ces chromates basiques et leurs dérivés ammoniacaux, elle a été très-simple.

Par déflagration avec l'azotate de potasse et le carbonate de soude, nous avons séparé l'oxyde métallique de l'acide chromique qui a été dosé après avoir été converti à l'état d'oxyde chromique. L'ammoniaque a été dosée par le chlorure de platine.

Qu'on nous permette, avant de passer outre, de faire remarquer la difficulté qu'on éprouve à doser avec précision l'oxyde de chrome. Dans tous les traités d'analyse, il est dit que les eaux de lavage de l'oxyde de chrome doivent être évaporées si l'on ne veut pas perdre les portions d'oxyde entraînées par dissolution; ce qui rend très-long le dosage de cet oxyde; mais ce qui le rend encore plus long, c'est que l'oxyde de chrome, même lavé à l'eau bouillante, contient toujours une quantité assez forte du sel dissous dans le milieu d'où l'oxyde s'est précipité; ainsi, ce milieu contient-il du chlorure de potassium, ou du sulfate de potasse (et c'est le cas le plus ordinaire des analyses)? L'oxyde de chrome précipité contiendra inévitablement une portion de sulfate de potasse ou de chlorure de potassium que rien ne pourra enlever.

Et il sera facile de vérifier l'inconvénient que nous signalons, en calcinant de l'oxyde de chrome précipité en présence de sulfate de potasse ou de chlorure de potassium. Quand même cet oxyde aurait été lavé à l'eau bouillante pendant un temps très-considérable, il abandonnera toujours, après calcination, du chromate de potasse, facile à reconnaître par la couleur jaune qu'acquiert l'eau avec laquelle on le met en contact.

Nous n'avons pu éviter cette cause d'erreur qu'en dissolvant au moins trois fois successivement, dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde de chrome qui, d'après les caractères de l'eau de lavage, semblait pur. A la place du sulfate de po-

tasse ou du chlorure de potassium, il y avait, il est vrai, du chlorure d'ammonium (1); mais celui-ci, en se volatilisant par la calcination, n'a pas pu altérer le véritable poids de l'oxyde : toujours est-il que l'oxyde préparé avec ces précautions n'a jamais, après calcination, communiqué à l'eau aucune couleur, malgré plusieurs heures de contact.

Notre but, en faisant cette remarque, est de montrer que là, peut-être, se trouve l'explication des discordances qu'offrent la plupart des travaux sur le chrome, dans les analyses de différents chimistes, discordances qui paraissent incompatibles avec les moyens exacts dont peut disposer aujourd'hui la chimie minérale.

Ammoniaque et chromate basique de cuivre.

M. Böttiger a déjà publié des observations sur le chromate basique de cuivre, et sur le produit auquel il donne naissance par l'action de l'ammoniaque; mais il n'est pas à notre connaissance qu'il ait approfondi ce sujet, en analysant et en comparant le chromate basique et son dérivé ammoniacal.

Cependant, s'il a poussé ses recherches plus loin que nous ne croyons, nous serons heureux de voir nos résultats d'accord avec les siens, tout en lui laissant intégralement le droit de priorité.

En mêlant deux dissolutions bouillantes de chromate de potasse neutre et de sulfate de deutoxyde de cuivre, on obtient un précipité brun-chocolat de chromate de cuivre, qui, après avoir bouilli très-longtemps avec de l'eau périodiquement renouvelée, ne communique plus aucune colo-

---

(1) Effectivement, malgré les lavages les plus opiniâtres à l'eau bouillante, on ne parvient jamais à enlever tout le chlorure d'ammonium. Il suffit de calciner dans une petite cornue de l'oxyde de chrome précipité d'une dissolution de chlorure par l'ammoniaque, pour voir, au moment de l'incandescence, se former dans la partie froide de la cornue une zone blanche de chlorure d'ammonium, facile à reconnaître au moyen des réactifs ordinaires.

ration à ce liquide, et ne contient plus de traces sensibles de potasse, ainsi que nous nous en sommes assurés par des essais répétés. Sa composition est celle d'un chromate quadribasique hydraté. Voici les données de deux analyses :

I. 0gr,832 de chromate basique desséché à + 100 degrés ont donné 0,525 d'oxyde de cuivre, et 0,131 d'oxyde de chrome = 0,170 d'acide chromique; 1gr,000 de matière calcinée pendant un quart d'heure ont perdu 0,172 d'eau;

II. 0gr,654 de matière desséchée à + 100 degrés ont donné 0,405 d'oxyde de cuivre, et 0,101 d'oxyde de chrome = 0,132 d'acide chromique.

Nous avons donc en centièmes

	I.	II.	Moyenne.	Équiv.	Calcul.
Oxyde de cuivre...	63,10	61,92	62,51	4	62,01
Acide chromique..	20,45	20,18	20,31	1	20,38
Eau	17,20	"	"	5	17,61
					100,00

$CrO^3, 4CuO + 5HO.$

Si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac dans une bouillie claire formée d'eau et de chromate quadribasique de cuivre, la température s'élève peu à peu, la liqueur devient limpide et d'un beau vert. Exposée pendant longtemps à un froid de quelques degrés au-dessous de zéro, elle abandonne des cristaux prismatiques à base rhombe d'une belle couleur verte foncée, et ayant quelquefois la longueur de 1 à 2 centimètres.

Ces cristaux, exposés à l'air, se décomposent facilement et finissent par perdre presque toute leur ammoniaque. Au contact de l'eau ils se décomposent en un chromate basique de cuivre insoluble et en un chromate basique ammoniacal cuprique soluble, qui communique au liquide une couleur émeraude claire. Chauffe-t-on ce liquide, l'excès d'ammoniaque se dégage; il se forme encore du chromate basique de cuivre qui se précipite, et du chromate acide d'ammoniaque qui reste dissous.

Chauffés dans un tube ayant une extrémité fermée, ils se décomposent en décrépitant; chaque parcelle qui s'isole

lance une étincelle, et il y a dégagement d'eau et d'ammoniaque.

Pour les débarrasser de l'eau-mère qui contient, ainsi que nous le verrons plus tard, de l'oxyammoniure de cuivre, nous les avons d'abord lavés, à plusieurs reprises, avec de l'ammoniaque liquide qui a enlevé l'oxyammoniure, et puis avec de l'alcool qui a enlevé l'eau ammoniacale, et enfin avec de l'éther qui a enlevé l'alcool et a rendu ainsi les cristaux aptes à se dessécher par une exposition instantanée à l'air.

Voici les résultats qu'a donnés cette analyse :

I. 0^{gr},845 de matière ont produit 1,260 de mousse de platine = 0,219 d'ammoniaque; 1,167 ont donné 0,288 d'oxyde de chrome = 0,374 d'acide chromique, et 0,424 d'oxyde de cuivre;

II. 0^{gr},651 ont produit 0,983 de mousse de platine = 0,171 d'ammoniaque; 0,780 ont donné 0,193 d'oxyde de chrome = 0,250 d'acide chromique, et 0,283 d'oxyde de cuivre;

III. 0^{gr},905 ont donné 0,225 d'oxyde de chrome = 0,292 d'acide chromique, et 0,330 d'oxyde de cuivre.

En traduisant les résultats de ces analyses en centièmes, on a

	I.	II.	III.	Moyenne.
Ammoniaque.....	25,99	26,31	"	26,15
Acide chromique..	32,04	32,05	32,29	32,12
Oxyde de cuivre..	36,33	36,28	36,46	36,35
Eau par différence.	5,64	5,36	"	"

Ces rapports, exprimés en équivalents, donnent

5 AzH^3....	1070	26,13
2 CrO^3....	1313	32,06
3 CuO.....	1486	36,27
2 HO......	225	5,54
	4206	100,00

$= CrO^3_2, CuO_3, AzH^3_5 HO_2.$

Si l'on compare cette formule avec celle du chromate de cuivre quadribasique, on est frappé de suite de l'espèce d'analogie qui les rapproche, et l'on est porté à formuler une théorie fort simple pour expliquer l'action de l'ammoniaque.

En effet, si l'on retranche de 2 molécules de chromate quadribasique de cuivre, 5 molécules d'oxyde de cuivre, et qu'on les remplace par 5 molécules d'ammoniaque, on a le produit ammoniacal analysé, abstraction faite de l'eau, dans les deux cas :

$$\frac{\begin{array}{l} Cr\,O_2^3\ Cu\,O_8 \\ \quad -\,Cu\,O_5 + Az\,H_5^3 \end{array}}{Cr\,O_2^3\,(Cu\,O_3 \quad Az\,H_5^3)}$$

Cette théorie, séduisante d'ailleurs par sa simplicité, ne serait pas d'accord avec les vues si bien développées par M. Graham et par M. Robert Kane, sur la constitution des sels ammoniacaux.

Ces savants, pour des motifs qui nous paraissent très-rationnels, préfèrent voir dans ces composés des sels ammoniacaux, combinés à des oxydes métalliques jouant le rôle d'eau. Ainsi, le sulfate de cuivre ammoniacal ordinaire, qui, malgré la différence apparente de sa composition, n'en a pas moins un air de famille avec le composé que nous examinons, serait un sulfate d'oxyde d'ammonium cupro-ammoniacal

$$SO^3\,Az\,H^4O,\ Cu\,O,\ Az\,H^3,$$

plutôt qu'un sulfate d'oxyde de cuivre ammoniacal

$$SO^3\,CuO,\ 2\,Az\,H^3,\ HO.$$

Nous avons dit que le sulfate de cuivre ammoniacal a un air de famille avec notre chromate de cuivre ammoniacal. En effet, en comparant ces deux formules

$$2\,SO^3\ Az\,H^4\ O + 2\,Cu\,O\,Az\,H^3,$$
$$2\,CrO^3\,Az\,H^4\ O + 3\,Cu\,O\ Az\,H^3,$$

pouvait-on leur dénier une certaine ressemblance? Et la différence qui existe entre elles n'est-elle pas suffisamment expliquée par le fait que, dans un cas, l'ammoniaque agit sur un sel neutre, et, dans l'autre cas, sur un sel basique?

D'ailleurs, si l'on songe que notre composé présente des réactions qui sont analogues à celles que le sulfate de cuivre

ammoniacal présente dans les mêmes circonstances, on a beaucoup de peine à ne pas adopter la manière de voir des savants ci-dessus cités, et à ne pas considérer le produit de l'action de l'ammoniaque sur le chromate basique de cuivre, comme un chromate d'oxyde d'ammonium combiné à de l'oxyde de cuivre et à de l'ammoniaque, auxquels serait dévolu un rôle analogue à celui de l'eau.

La formule rationnelle de ce nouveau composé serait donc

$$2\,Cr\,O^3\,Az\,H^4\,O + 3\,CuO + 3\,Az\,H^3.$$

S'il en est ainsi, l'action de l'ammoniaque sur le chromate basique de cuivre est comparable à celle que cet agent exerce sur le sulfate neutre de cuivre : la seule différence, c'est que l'ammoniaque, en agissant sur le chromate basique, doit produire de l'oxyammoniure de cuivre.

Mais nous reviendrons sur la constitution de ce corps lorsque nous aurons examiné d'autres faits, dont l'ensemble pourra éclaircir une question toujours difficile à résoudre.

En attendant, nous allons prouver qu'il se forme réellement de l'oxyammoniure de cuivre, et décrire les moyens par lesquels nous sommes parvenus à obtenir ce produit, qui jusqu'à présent n'avait jamais été isolé.

Oxyammoniure de cuivre. — Nous avons isolé l'oxyammoniure de cuivre, en exposant d'abord les eaux-mères du composé que nous venons d'analyser à une très-basse température, afin de les débarrasser de la plus grande partie du sel qu'elles contenaient encore en dissolution; ensuite nous les avons abandonnées à une évaporation spontanée dans une atmosphère ammoniacale, en présence d'une quantité assez forte de chaux vive. L'appareil consistait en une assiette remplie d'un mélange de chaux éteinte et de sel ammoniac recouvert de gros morceaux de chaux vive. Du milieu de l'assiette s'élevait un support qui soutenait une capsule renfermant le liquide à évaporer; le tout placé sur une glace, et recouvert d'une grande cloche qui, par

son adhérence, empêchait la communication entre l'air extérieur et l'atmosphère intérieure de l'appareil. Au bout de plusieurs jours, la chaux vive s'était délitée, et le liquide avait disparu, en laissant pour résidu de grandes aiguilles prismatiques d'un bleu outremer magnifique; mais, comme ces aiguilles étaient mêlées de cristaux de chromate d'ammonium cuprico-ammoniacal, nous les purifiâmes en les faisant tomber en déliquescence dans une atmosphère ammoniacale humide. Pour cela, nous transportâmes la capsule contenant les aiguilles bleues impures sous une cloche à côté d'une petite capsule d'ammoniaque liquide pure et très-concentrée.

Après quelques jours, les aiguilles étaient tombées en déliquescence, tandis que les cristaux verts de chromate d'ammonium cuprique étaient restés intacts.

On décanta le liquide bleu, et on l'exposa à une évaporation spontanée, dans une atmosphère ammoniacale, en présence de chaux vive.

En répétant cette opération plusieurs fois, on parvint à obtenir un produit très-pur.

L'oxyammoniure de cuivre se présente sous la forme de longues aiguilles prismatiques déliées, d'une belle couleur bleu pur, très-friables, déliquescentes et très-facilement décomposables par l'action de l'air et de l'eau. Lorsqu'on les chauffe dans un tube ayant une extrémité fermée, elles dégagent de l'ammoniaque, de l'eau, et laissent un résidu de cuivre métallique.

La décomposition ignée de l'oxyammoniure de cuivre est accompagnée d'un phénomène très-curieux que l'on observe dans toute sa plénitude lorsqu'on opère dans un creuset de platine ouvert.

Lorsqu'on chauffe plusieurs cristaux d'oxyammoniure de cuivre, au moyen d'une lampe à alcool (que l'on a soin de retirer dès qu'il se manifeste un point en ignition), on remarque que l'ignition se propage, et chaque cristal, en

devenant incandescent, se tuméfie dans le sens de l'axe, s'allonge considérablement en prenant une direction tortueuse, et l'ignition cessée, on trouve une masse composée de tubes très-minces de cuivre métallique pointillé d'oxyde, dont l'ensemble présente l'aspect d'un zoophyte.

L'oxyammoniure de cuivre a une composition qui peut être exprimée par cette formule :

$$CuO, AzH^3_2, HO_4.$$

Nous allons donner les résultats de l'analyse que nous avons faite en dissolvant un poids connu de matière dans l'acide chlorhydrique, en traitant la dissolution par le chlorure de platine, et en évaporant jusqu'à siccité. L'alcool éthéré a laissé un résidu de chlorure double d'ammonium et de platine qui, réduit par la calcination à l'état de platine métallique, a servi pour calculer la proportion d'ammoniaque.

Pour doser l'oxyde de cuivre, nous avons traité le résidu de la calcination d'un poids connu de matière par de l'acide nitrique, et puis nous avons desséché et calciné. L'eau a été dosée par différence.

I. $0^{gr},253$ d'oxyammoniure de cuivre ont donné 0,444 de platine métallique, qui correspond à 0,0773 d'ammoniaque;

II. $0^{gr},218$ de matière ont laissé par la calcination et le traitement azotique 0,078 d'oxyde de cuivre.

Ces chiffres, transformés en équivalents, donnent

	Calcul.	Trouvé.	
1 CuO....	36,09	35,77	$CuO, AzH^3_2 + 4HO.$
2 AzH^3...	31,17	30,55	
4 HO.....	32,74	33,68	
	100,00	100,00	

L'oxyammoniure de cuivre, signalé par M. Robert Kane, et obtenu au moyen du chlorure double de cuivre et d'ammonium, a des caractères qui n'ont aucun rapport avec ceux que nous venons de décrire, et il est représenté par la formule suivante :

$$CuO_2, AzH^3_2 + 6HO.$$

Notre oxyammoniure est celui qui se forme par l'action directe de l'ammoniaque sur l'oxyde de cuivre (1).

Ammoniaque et chromate basique de zinc.

En versant peu à peu du carbonate de zinc dans une dissolution d'acide chromique, on voit se former un précipité jaune, qui n'est autre chose qu'un chromate quadribasique identique avec le chromate que l'on obtient par double décomposition.

Les analyses suivantes, faites sur deux échantillons préparés par les deux procédés, prouvent leur identité.

I. 0gr,644 de chromate de zinc préparé par voie directe, et desséché à 100 degrés dans un courant d'air sec, ont donné 0,401 d'oxyde de zinc, et 0,103 d'oxyde de chrome = 0,129 d'acide chromique.

Ce qui donne en centièmes :

Oxyde de zinc......	62,26
Acide chromique...	20,03

II. 0gr,300 de chromate de zinc par double décomposition, desséché à + 100 degrés, ont donné 0,188 d'oxyde de zinc et 0,047 d'oxyde de chrome = 0,061 d'acide chromique; 0,363 de matière desséchée à + 100 degrés ont perdu par la calcination 0,053 d'eau.

Ce qui donne en centièmes :

Oxyde de zinc....	62,66
Acide chromique.	20,37
Eau.............	17,35

(1) Dans la préparation de l'oxyammoniure de cuivre, il est extrêmement difficile d'éviter la formation d'une quantité plus ou moins grande d'azotite de cuivre ammoniacal ; car il paraît que pendant l'évaporation du liquide dans une atmosphère formée d'ammoniaque et d'air, une portion d'ammoniaque de l'oxyammoniure se brûle en se convertissant en acide azoteux

$$(H^3\,Az + O^6 = O^3\,Az + 3\,HO).$$

Il est de fait qu'il est rare que l'oxyammoniure de cuivre préparé par l'action de l'ammoniaque sur le chromate basique de cuivre ne contienne pas des traces d'acide azoteux, facilement reconnaissable aux phénomènes qu'il manifeste lorsqu'il est mis en liberté par un acide puissant.

La préparation de l'oxyammoniure de cuivre *pur* par l'action directe de l'ammoniaque sur l'oxyde de cuivre, nous la croyons impossible, parce

Cette composition, calculée en équivalents, donne

		Moyenne trouvée.	
4 ZnO.....	62,86	62,46	$= CrO^3, ZnO_4 + 5HO.$
1 CrO^3....	19,93	20,20	
5 HO.......	17,21	17,35	
	100,00		

Cette formule est la même que celle du chromate basique de cuivre.

L'ammoniaque, en agissant sur le chromate basique de zinc, trouve donc les mêmes conditions qu'en agissant sur le chromate basique de cuivre. Cependant nous allons voir que les résultats ne sont pas tout à fait identiques, sinon pour le fond, du moins pour la forme.

Il est difficile de se faire une idée exacte de la lenteur avec laquelle l'ammoniaque attaque le chromate basique de zinc. Quelques grammes de ce chromate exigent peut-être douze à quinze jours d'action avant d'être complétement attaqués.

Cette différence, entre la rapidité de l'action de l'ammoniaque sur le chromate de cuivre et la lenteur de cette même action sur le chromate de zinc, s'explique très-facilement lorsqu'on songe que le chromate basique de cuivre est floconneux, surtout si l'on a soin de ne pas le dessécher, tandis que le chromate de zinc est composé de petits cristaux microscopiques. Ce sel, examiné au microscope, laisse voir des cristaux extrêmement petits, jaunes, transparents, dont la forme n'est pas facilement déterminable, et parait appartenir au système rhomboédrique.

Or, nous avons remarqué que le chromate basique de zinc ne commence à être attaqué par l'ammoniaque qu'après s'être transformé en flocons très-légers et très-volumineux.

---

que l'action étant lente, et la quantité d'oxyammoniure qui se forme étant très-peu considérable en comparaison du liquide, il en résulte que l'évaporation est nécessairement très-longue, et que l'action incessante de l'air finit par convertir une grande partie de l'oxyammoniure en azotite.

C'est donc, à notre avis, la résistance que la cohésion des petits cristaux présente à cette transformation, probablement mécanique, qui est la cause de la grande lenteur de l'action de l'ammoniaque.

En effet, nous verrons plus tard que tous les chromates naturellement floconneux ou solubles sont attaqués avec beaucoup plus de rapidité que les chromates cristallins insolubles.

Voici le procédé que nous avons employé pour faire agir l'ammoniaque sur le chromate quadribasique de zinc :

Nous avons délayé le chromate basique de zinc dans l'eau, et nous avons fait passer un courant d'ammoniaque. Après plusieurs heures d'action, l'ammoniaque n'étant plus absorbée, on a arrêté le courant, on a bouché le flacon contenant le mélange et on l'a laissé en repos pendant douze heures.

On a ensuite fait passer un nouveau courant qui a été absorbé avec autant d'avidité que si le liquide avait été de l'eau. Nous avons continué, en alternant l'action de l'ammoniaque et le repos, jusqu'à ce que tout le chromate basique ait disparu.

Nous ferons remarquer qu'après les intervalles de repos, l'ammoniaque a été toujours absorbée avec une grande avidité, tant qu'il y a eu un peu de chromate basique à attaquer : ce qui nous semble prouver que l'ammoniaque n'attaque pas immédiatement et directement le chromate de zinc, mais bien qu'elle agit sur ce sel lentement et par l'intermédiaire de l'eau.

Dès que la dissolution du chromate basique a été complète, nous y avons ajouté de l'alcool tant qu'il y a eu un commencement de précipité. On a fait passer de nouveau des courants d'ammoniaque par intervalles, et l'on a fini par obtenir une bouillie cristalline, formée exclusivement de petits cubes jaunes, dont la masse, examinée au microscope, a été trouvée de la plus parfaite homogénéité.

Ces cristaux cubiques sont solubles dans l'ammoniaque liquide, se décomposent dans l'eau en donnant naissance à un dépôt floconneux abondant de sous-chromate de zinc, et à un sous-chromate ammoniacal zincique soluble. Exposés à l'air, ils s'effleurissent, perdent la plus grande partie de leur ammoniaque, et laissent un résidu de chromate basique de zinc.

Pour les débarrasser des eaux-mères qui doivent contenir nécessairement de l'oxyde de zinc ammoniacal, nous les avons lavés d'abord avec de l'alcool, en ayant la précaution de décanter, en agitant, car les eaux-mères renferment non-seulement de l'oxyammoniure de zinc, mais aussi une portion de la substance cubique qui, en contact avec l'alcool, est mise en liberté sous forme floconneuse, et qu'on sépare parfaitement par décantation. L'éther achève le lavage, et en un instant les cristaux sont desséchés et prêts à être analysés. Cependant nous avons voulu nous assurer, avant d'en faire l'analyse, si les véhicules qui avaient servi à leur lavage ne les avaient pas altérés. En effet, nous les avons trouvés au microscope aussi homogènes, aussi transparents et aussi nets qu'ils l'étaient lorsque l'eau-mère les recouvrait.

I. $0^{gr},803$ de matière purifiée comme il a été dit ont donné 0,923 de platine métallique = 0,160 d'ammoniaque;

$1^{gr},458$ de matière ont donné 0,346 d'oxyde de zinc, et 0,349 d'oxyde de chrome = 0,453 d'acide chromique.

II. $0^{gr},705$ ont laissé 0,808 de platine métallique = 0,141 d'ammoniaque;

$0^{gr},822$ ont donné 0,197 d'oxyde de zinc, et 0,197 d'oxyde de chrome, ou 0,256 d'acide chromique.

Ce qui fait en centièmes

	I.	II.
Ammoniaque.....	19,92	20,00
Oxyde de zinc.....	23,73	24,00
Acide chromique...	31,09	31,14
Eau par différence.	25,25	24,86

ou, en équivalents,

			Moyenne trouvée.	
$2\,AzH^3$.....	428,0	19,84	19,96	$CrO^3, ZnO, AzH^3_2 + HO_5$.
$1\,ZnO$......	514,0	23,83	23,86	
$1\,CrO^3$......	651,8	30,92	31,11	
$5\,HO$.......	562,5	25,41	25,07	
	2156,3	100,00		

La composition de cette substance exclut toute idée de substitution de l'oxyde de zinc par l'ammoniaque. Le chromate de zinc, sur lequel l'ammoniaque a agi, est aussi basique que le chromate de cuivre; et cependant, pour trois molécules d'oxyde de zinc éliminé, il n'y a que deux molécules d'ammoniaque assimilées : ce qui prouve que le cas observé pour le chromate de cuivre n'est qu'un cas spécial.

Une autre idée pourrait aussi se présenter à l'esprit, à l'inspection de cette formule ; c'est que le produit obtenu par l'action de l'ammoniaque, sur le chromate basique de zinc, est peut-être du chromate de zinc comparable au sulfate ordinaire, dont une partie de l'eau aurait été remplacée par de l'ammoniaque. En effet, il y a égalité de termes entre ces deux formules :

$$SO^3, ZnO + 7\,HO,$$
$$CrO^3, ZnO + 7\,(HO_5\, AzH^3_2).$$

Mais, quoique cette remarque pût être faite pour d'autres produits analogues, comme nous le verrons plus tard, elle ne trouve pas cependant une application générale, et cela suffirait pour la faire rejeter.

Il nous semble plus simple de considérer ce produit sous le même point de vue que nous avons considéré le produit ammoniacal de cuivre; c'est-à-dire un chromate d'oxyde d'ammonium zincico-ammoniacal, qui trouverait, du reste, son analogue dans le sulfate de zinc ammoniacal ordinaire,

$$SO^3, AzH^4O + ZnO + AzH^3 + 3\,HO,$$
$$CrO^3, AzH^4O + ZnO + AzH^3 + 4\,HO.$$

Si l'ammoniaque agit sur le chromate basique de zinc dans le même sens qu'elle agit sur le chromate basique de

cuivre, il doit se former un oxyammoniure de zinc qui doit rester dans les eaux-mères.

Nous avons cherché à isoler ce corps, mais nous n'avons pas été aussi heureux que pour l'oxyammoniure de cuivre; en revanche, nous avons trouvé un produit de sa décomposition : un oxyde de zinc hydraté cristallisé, inconnu jusqu'à présent dans la nature et dans les laboratoires.

Hydrate d'oxyde de zinc cristallisé.

En suivant le même procédé dont nous nous sommes servis pour isoler l'oxyammoniure de cuivre, nous avons obtenu des hémisphères blancs aplatis, transparents, qui, examinés au microscope, paraissent formés d'aiguilles prismatiques divergeant d'un centre commun.

Nous les avons débarrassés du sel ammoniacal cubique qui les accompagnait, au moyen de l'eau. Ce liquide a décomposé le sel cubique, et les produits de la décomposition étant très-floconneux, on les a séparés par décantation, tandis que les petits hémisphères aplatis sont restés dans le fond du récipient, tout à fait délivrés de substances étrangères.

Ces amas cristallins incolores, exposés à une température élevée, perdent de l'eau sans se déliter : ils sont solubles dans les acides sans effervescence, et leurs dissolutions présentent tous les caractères des dissolutions zinciques. A l'air, ils deviennent opaques, perdent la propriété d'abandonner de l'eau par la calcination, et font effervescence avec les acides, en dégageant de l'acide carbonique.

Tous ces caractères indiquent qu'il s'agit d'un hydrate d'oxyde de zinc, qui peut, par une longue exposition à l'air, se déshydrater et se carbonater.

L'analyse de cette matière a confirmé les indications fournies par ses caractères.

$0^{gr},470$ d'oxyde de zinc hydraté ont été calcinés au rouge blanc dans un creuset de platine. Ils ont laissé un résidu d'oxyde de zinc égal à 0,382. La perte en eau a été par conséquent de 0,088.

Ce qui équivaut à

				Calcul.
Oxyde de zinc.	81,27	ZnO..	514,0	82,04
Eau..........	18,73	HO...	112,5	17,96
	100,00		626,0	100,00

Il est donc évident que dans les eaux-mères qui ont donné naissance au chromate d'oxyde d'ammonium zincico-ammoniacal, il y avait de l'oxyammoniure de zinc, puisque nous en avons retiré directement l'oxyde, qui, dans les circonstances actuelles, ne pouvait rester en dissolution qu'à la faveur de l'ammoniaque, ce qui prouve que l'oxyammoniure de zinc ne peut exister qu'en dissolution, et avec un grand excès d'ammoniaque.

En résumé, la marche de l'action de l'ammoniaque sur le chromate basique de zinc est analogue à celle que nous avons observée pour le chromate basique de cuivre, et, dans les deux cas, le résultat principal est comparable à celui que l'on obtient en faisant agir l'ammoniaque sur les sulfates neutres des mêmes oxydes.

Ammoniaque et chromate basique de cadmium.

Il est remarquable que deux oxydes, rapprochés par tant d'analogies, se comportent d'une manière si différente lorsqu'on les soumet à l'action directe de l'acide chromique.

Tandis que l'oxyde de zinc ou son carbonate, combinés directement avec l'acide chromique, donnent, malgré l'acidité du milieu, un sel quadribasique, l'oxyde de cadmium ou son carbonate donnent, dans les mêmes circonstances, un sel sesquiacide soluble, que ne détruit point un excès de base.

Pour nous procurer du chromate basique de cadmium, nous avons été obligés de décomposer un sel neutre de cadmium par le chromate neutre de potasse, et de faire bouillir, en changeant l'eau, jusqu'à ce que sa coloration fût devenue constante. Le chromate basique de cadmium ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre lourde, d'un

jaune orange très-riche. Examinée au microscope, on la trouve formée de cristaux transparents extrêmement petits, qui semblent des tables hexagonales.

Ils sont un peu solubles dans l'eau et lui communiquent une belle couleur d'or, quoique la quantité dissoute soit presque inappréciable.

Nous comptions trouver la composition de ce chromate analogue à celle du chromate basique de zinc préparé dans les mêmes circonstances, mais l'analyse dont nous allons donner les détails a démontré que la différence est très-considérable.

I. 1gr,142 de matière desséchée à + 100 degrés dans un courant d'air sec ont donné 0,740 d'oxyde de cadmium, et 0,186 d'oxyde de chrome, ou 0,241 d'acide chromique.

II. 1gr,470 calcinés au rouge cerise ont laissé un résidu égal à 1,254.

III. 1gr,019 ont donné 0,654 d'oxyde de cadmium, et 0,172 d'oxyde de chrome, ou 0,223 d'acide chromique.

Ces résultats, traduits en centièmes et en équivalents, donnent :

	I.	II.	III.		Calcul
Acide chromique.....	21,15	"	21,88	$2\,CrO^3$....	21,06
Oxyde de cadmium...	64,79	"	64,18	5 CdO.. ..	64,38
Eau................	"	14,69	"	8HO......	14,56
					100,00

$$CrO^3_2\,CdO_5 + 8HO$$

Le chromate de cadmium obtenu par double décomposition est donc un sel bisesquibasique, tandis que le chromate de zinc est un sel quadribasique.

Si le chromate basique de zinc a été très-lent à réagir à l'action de l'ammoniaque, celui de cadmium l'a été encore davantage.

Au reste, la marche de l'opération a été la même que celle que nous avons suivie pour le chromate basique de zinc.

Les cristaux que nous avons obtenus sont transparents, d'un jaune serin très-vif : examinés au microscope, ils présentent la forme de pyramides hexagonales, terminées par des faces basiques ou des prismes à 6 pans, terminés aux

deux sommets par les faces d'un octaèdre. Ils se décomposent dans l'eau et dans l'air de la même manière que les autres chromates ammoniacaux que nous venons d'examiner. Exposés à une température élevée dans un tube fermé à une de ses extrémités, ils dégagent de l'eau et de l'ammoniaque sans se déliter, et sans décrépiter.

Pour les débarrasser des eaux-mères, nous les avons lavés successivement dans l'alcool et dans l'éther. L'analyse nous a donné les résultats suivants :

I. 0gr,805 de matière lavée à l'éther ont laissé 0,942 de mousse de platine; 0,946 ont donné 0,345 d'oxyde de cadmium, et 0,211 d'oxyde de chrome, ou bien 0,274 d'acide chromique.

II. 0gr,601 ont laissé 0,694 de mousse de platine; 0,841 ont produit 0,297 d'oxyde de cadmium, et 0,190 d'oxyde de chrome = 0,246 d'acide chromique.

Ce qui, calculé en centièmes et en équivalents, donne

	I.	II.			
Ammoniaque.......	20,39	20,12	2 AzH^3....	428,0	19,33
Oxyde de cadmium..	36,46	35,31	1 CdO. ...	796,7	35,98
Acide chromique....	28,96	29,25	1 CrO^3....	651,8	29,43
Eau par différence...	14,19	15,32	3 HO......	337,5	15,26
				2214,0	100,00

La composition et les caractères de cette substance la placent naturellement à côté des produits obtenus par les chromates basiques de zinc et de cuivre; et, pour des motifs que nous avons développés plus haut, nous la considérons comme un chromate d'oxyde d'ammonium cadmico-ammoniacal, comparable au sulfate d'oxyde d'ammonium cadmico-ammoniacal que l'on obtient en faisant agir l'ammoniaque sur le sulfate neutre de cadmium,

$$SO^3 AzH^4O, CdO, AzH^3 + 3HO,$$
$$CrO^3 AzH^4 O, CdO, AzH^3 + 2HO \text{ (1)}.$$

(1) Il n'est pas à notre connaissance que ce composé ammoniacal ait été ni préparé, ni décrit, ni analysé. Nous l'avons obtenu en versant une dissolution ammoniacale de sulfate de cadmium dans l'alcool.

Par le repos, il se forme de petits cristaux qui paraissent avoir une forme analogue à celle du chromate ammoniacal de cadmium.

Ces cristaux, mis en contact avec de l'eau, se décomposent immédiate-

Ammoniaque et chromate basique de nickel.

Pour obtenir le chromate basique de nickel, il faut agir par double décomposition. Si l'on sature de l'acide chromique par de l'oxyde de nickel, on n'obtient qu'un bichromate soluble.

Le chromate basique de nickel bien lavé, lorsqu'il est sec, est couleur tabac d'Espagne : examiné au microscope, il n'a aucune apparence cristalline. Sa composition peut être représentée par un chromate quadribasique hydraté.

En effet,

I. $0^{gr},719$ de matière desséchée à + 100 degrés dans un courant d'air sec ont donné 0,420 d'oxyde de nickel, et 0,111 d'oxyde de chrome = 0,144 d'acide chromique ; 0,474 ont perdu, par la calcination au rouge cerise, 0,101 d'eau.

II. $0^{gr},811$ ont donné 0,480 d'oxyde de nickel, et 0,129 d'oxyde de chrome = 0,167 d'acide chromique; 0,702 ont perdu par la calcination 0,148 d'eau.

Ce qui donne :

---

ment; exposés à l'air, ils perdent une grande quantité d'ammoniaque, et laissent du sulfate basique de cadmium mêlé de sulfate d'ammoniaque. Du reste, ils se comportent en général comme les autres sulfates ammoniacaux magnésiens déjà connus, et comme les chromates ammoniacaux correspondants.

I. $1^{gr},128$ de matière desséchée entre des feuilles de papier joseph ont donné 1,431 de mousse de platine = 0,249 d'ammoniaque.

I. $0^{gr},968$ ont donné 0,353 d'oxyde de cadmium, et 0,678 de sulfate de baryte = 0,233 d'acide sulfurique.

En centièmes :

Ammoniaque......	19,45	2 Az H^3...	19,68
Oxyde de cadmium.	36,50	1 Cd O...	36,62
Acide sulfurique...	24,07	1 SO^3....	23,49
Eau..............	19,98	4 HO. ...	20,21

Il est évident qu'ici comme ailleurs, il a dû se former de l'oxyammoniure de cadmium ; nous avons tenté de l'isoler par le même procédé qui nous a servi à isoler l'oxyammoniure de cuivre, mais nous ne sommes parvenus à obtenir que de l'oxyde de cadmium hydraté, pulvérulent, que nous n'avons pas analysé, parce qu'il était légèrement carbonaté.

	I.	II.			Calcul.
Acide chromique..	20,05	20,66	1 CrO^3. .	651,8	20,33
Oxyde de nickel...	58,49	59,10	4 NiO...	1878,4	58,60
Eau............	21,30	21,08	6 HO....	675,0	21,07
				3205,2	100,00

$CrO^3 NiO_4 + 6HO$.

Le chromate basique de nickel n'étant pas cristallin est facilement attaqué par l'ammoniaque, et comme le composé ammoniacal qui se forme est très-peu soluble dans l'eau ammoniacale, il en résulte que, après quelques heures d'action, on aperçoit déjà les rudiments de cristaux. A mesure que l'action avance, le chromate basique disparaît, et il est remplacé par un dépôt lourd cristallin, à la surface duquel surnage un liquide bleu, qui n'est autre chose qu'une dissolution d'oxyammoniure de nickel.

Les modifications des cristaux récemment formés n'étant pas sensibles, on pourrait croire qu'ils appartiennent au système cubique ; mais, plus tard, on voit apparaître, d'une manière parfaitement nette, les pans d'un prisme rectangulaire droit, dont deux des arêtes verticales opposées sont tronquées par des facettes symétriquement placées. Ces cristaux sont d'un vert jaunâtre ; ils se décomposent dans l'eau et dans l'air, de la même manière que les chromates ammoniacaux de cuivre, de zinc et de cadmium.

Ils ont été analysés après avoir été lavés successivement à l'alcool et à l'éther.

I. 1gr,158 de matière ont donné 1,968 de platine métallique ; 1,358 ont laissé 0,285 d'oxyde de nickel, et 0,311 d'oxyde de chrome, ou 0,403 d'acide chromique.

II. 0gr,805 ont donné 1,334 de mousse de platine ; 1,497 ont laissé 0,325 d'oxyde de nickel, et 0,337 d'oxyde de chrome = 0,434 d'acide chromique.

Ou bien :

	I.	II.			Calcul.
Acide chromique..	29,74	29,24	1 CrO^3...	651,8	29,44
Oxyde de nickel...	20,98	21,71	1 NiO....	469,6	21,22
Ammoniaque......	29,63	28,88	3 AzH^3. .	642,0	29,00
Eau par différence..	19,65	20,17	4 HO....	450,0	20,34
				2213,4	100,00

$CrO^3 AzH^4O, NiO, AzH^3_2 + 3HO$.

Cette formule rappelle le sulfate de nickel ammoniacal, quoiqu'il n'y ait pas une identité parfaite,

$$SO^3 Az H^4O, Ni O, Az H^3 + HO.$$

De même que nous n'avons pas hésité à considérer le chromate d'oxyde d'ammonium cuprico-ammoniacal comme un corps analogue au sulfate ammoniacal de cuivre ordinaire, malgré la différence entre quelques termes des deux formules, de même nous n'hésitons pas à considérer le composé ammoniacal de nickel comme un corps analogue au sulfate ammoniacal de nickel ordinaire. En effet, les oxydes du groupe magnésien ayant un air de famille si prononcé avec l'oxyde d'hydrogène, et, d'un autre côté, l'ammoniaque jouant si souvent le rôle d'eau, on aurait beaucoup de peine à ne pas voir dans ces formules tout ce qui est en dehors du premier terme, comme étant destiné à jouer le même rôle.

Cela admis, comme il ne serait pas rationnel de dénier toute analogie chimique entre deux composés, par cela seul qu'ils ne seraient pas également hydratés, il ne serait pas non plus rationnel de dénier toute analogie chimique entre les chromates ammoniacaux que nous venons d'examiner et les sulfates ammoniacaux correspondants, par cela seul que les termes accessoires des deux séries de formules ne sont pas exactement identiques.

Nous avons déjà dit que l'eau qui tient en suspension le chromate basique de nickel pendant l'action de l'ammoniaque se colore en bleu, parce que, à mesure que l'action avance, elle dissout de plus en plus de l'oxyammoniure de nickel.

Nous avons essayé d'isoler ce composé par notre méthode ordinaire; mais il paraît que l'oxyammoniure de nickel ne peut pas exister à l'état sec; car, à mesure que l'évaporation avance, le liquide ne fonce pas sa nuance, et les couches sèches adhérentes aux parois du vase évaporatoire sont vert-pomme. L'évaporation terminée, on ne trouve qu'une

poudre verdâtre amorphe d'oxyde de nickel pur. Nous aurions voulu étendre nos recherches au chromate basique de cobalt; mais une difficulté que nous n'avons pas pu surmonter nous a décidé à y renoncer.

Cette difficulté consiste en ce que le chromate basique de cobalt, soumis à l'action de l'ammoniaque, donne un produit cristallin qui n'est pas homogène. Il est évidemment composé de deux matières différentes, une matière amorphe transparente, d'aspect vitreux d'un beau rouge rubis, et d'aiguilles prismatiques jaunes orangées. Or, il nous a été impossible de trouver un menstrue capable de dissoudre une de ces deux matières sans altérer ou dissoudre également l'autre.

Nous sommes néanmoins convaincus que la marche de l'action de l'ammoniaque ne diffère pas de celle que nous avons pu suivre dans les cas précédents. Nous pensons que le chromate basique de cobalt donne naissance à deux sels différemment ammoniacaux, dont le mélange rend inutile toute analyse (1).

Nous croyons pouvoir conclure de ces expériences que le

---

(1) Nous avons préparé le chromate basique de cobalt par double décomposition : d'après son analyse, il est tribasique.

I. $0^{gr},612$ de matière desséchée à + 100 degrés dans un courant d'air sec ont perdu, par la calcination au rouge sombre, 0,110 d'eau.

II. $0^{gr},724$ ont donné 1,448 d'oxyde de chrome = 1,880 d'acide chromique, et 0,414 d'oxyde de cobalt mélangé d'acide cobaltique.

Ce qui donne pour 100 :

Acide chromique.......	25,96
Oxyde de cobalt mêlé...	57,18
Eau..................	17,97

d'où

CrO^3....	651,8	25,98
3 CoO....	1406,7	56,07
4 HO.....	450,0	17,95

$$CrO^3, CoO_3 + 4\,HO.$$

Il y a un petit excès d'oxyde de cobalt; mais cela doit être, car on sait

résultat final de l'action de l'ammoniaque sur certains chromates basiques du groupe magnésien est identique avec celui produit par la même action sur les sulfates neutres des mêmes oxydes. Cette action peut être exprimée de la manière suivante. L'ammoniaque enlève l'acide aux chromates basiques, pour former un sel d'ammonium qui se combine ensuite avec une portion d'oxyde chassé et d'ammoniaque, lesquels, avec de l'eau, jouent dans le composé un rôle hydratant, tandis que de l'oxyammoniure se sépare.

DEUXIÈME PARTIE.

En saturant directement l'acide chromique par certains oxydes du groupe magnésien, on obtient tantôt des sels acides, tantôt des sels basiques et des sels acides à la fois. Et comme, d'un autre côté, nous savons que par double décomposition on n'obtient que des sels basiques, on peut établir que chacun de ces oxydes peut produire, avec l'acide chromique, des chromates acides et des chromates basiques, mais jamais des chromates neutres.

Nous venons de voir quelle est l'action de l'ammoniaque liquide sur les chromates basiques; demandons-nous maintenant quelle sera l'action de l'ammoniaque sur les chromates acides.

On ne pourrait pas dire à priori quelle serait cette action, sans arrêter d'avance une opinion sur la constitution des chromates acides.

Il y a deux manières également simples de considérer ces sels acides : ou comme des combinaisons de sels neutres avec des quantités définies d'acide, ou bien comme des combi-

---

que le protoxyde de cobalt se suroxyde à une température élevée et augmente de poids.

Nous aurions dû réduire l'oxyde de cobalt par l'hydrogène, et trouver ensuite l'oxyde réel par le calcul; mais nous avons jugé inutile cette précaution, vu le grand accord qu'il y a entre le calcul et l'expérience, pour ce qui concerne l'eau et l'acide chromique.

naisons pures et simples d'acide et de base sans aucune prédisposition.

S'il s'agit de sels neutres, plus de l'acide, on peut prédire que par l'action convenablement appliquée de l'ammoniaque on obtiendra des chromates doubles. Cette prévision est très-rationnelle quand on songe à ce qui se passe lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur une dissolution de chromate neutre de magnésie (1) dans l'acide chromique, jusqu'à ce qu'il commence à se former un léger dépôt de magnésie. On obtient, dans ce cas, de beaux cristaux jaune clair isomorphes, d'après les observations de M. de la Provostaye, avec le sulfate double de magnésie et d'ammoniaque, dont la composition est analogue (2).

Dans la supposition que nous discutons il y aurait même une circonstance favorable qui n'existerait pas dans le cas

---

(1) On lit dans les *Éléments de Chimie* de M. Graham, édition anglaise, que le chromate de magnésie contient 5 équivalents d'eau,

$$(CrO^3MgO + 5HO).$$

De deux choses l'une : ou il y a une erreur d'impression, ou l'auteur veut parler du chromate de magnésie desséché dans le vide. Mais, dans ce cas, le chromate de magnésie n'est plus en beaux cristaux transparents, mais bien en cristaux opaques et pulvérulents.

Le chromate de magnésie cristallisé perd dans le vide 14 pour 100 d'eau, et le sel ainsi desséché renferme 17,53 pour 100 d'oxyde de magnésium, ce qui prouve bien que le sel cristallisé contient 7 équivalents d'eau, et que, desséché dans le vide, il n'en contient que 5.

Voici les données de l'expérience :

1gr,978 de matière cristallisée, broyée et desséchée entre des feuilles de papier joseph, après être restés dans le vide jusqu'à ce que leur poids soit devenu stationnaire, n'ont plus pesé que 1,632, ce qui fait une perte de 14 pour 100 d'eau. Mais 100 parties de $CrO^3MgO + 7HO$, en quittant 2 équivalents d'eau, doivent perdre 13,25 pour 100. L'expérience donne un petit excès d'eau, mais cet excès est inévitable, à cause de l'hygrométricité du sel.

1gr,025 de chromate de magnésie desséché dans le vide ont laissé, par suite de la déflagration avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude, 0,179 de magnésie = 17,48 pour 100. La magnésie contenue dans $CrO^3MgO + 5HO$, d'après le calcul, est 17,53 pour 100.

(2) Comme nous n'avons trouvé nulle part qu'il soit question de ce

que nous avons cité comme exemple, ce serait l'état naissant des deux sels : le chromate d'ammonium et le chromate métallique.

Si, au contraire, il s'agit de combinaisons de bases et d'acides sans prédisposition, il est probable que l'on obtiendra le même résultat que si l'on avait agi sur des chromates basiques ; à cela près que l'on obtiendrait pour produit accessoire du chromate d'ammoniaque, au lieu d'un oxyammoniure métallique.

Il faut donc nous en rapporter à l'expérience, car il est évident que le problème ne peut pas être résolu d'une manière définitive par le seul raisonnement.

Ammoniaque et chromate acide de cuivre.

Lorsqu'on verse peu à peu du carbonate de cuivre dans une dissolution bouillante d'acide chromique bien pur, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus trace d'effervescence, on obtient un chromate basique de cuivre insoluble et un chromate acide liquide qui surnage.

Ce liquide ne peut pas être évaporé sans se décomposer, à plus forte raison ne peut-il cristalliser ; ce qui n'empêche

---

double sel, nous jugeons convenable d'en faire connaître l'analyse.

I. $1^{gr},347$ de cristaux séchés par pression entre papier ont produit 0,650 d'éponge de platine.

II. $1^{gr},159$ ont donné 0,113 d'oxyde de magnésium, et 0,455 d'oxyde de chrome = 0,591 d'acide chromique.

En centièmes :

Acide chromique.....	50,99	$2\,CrO^3$...	1303	50,85
Magnésie...........	9,75	$1\,MgO$...	258	10,00
Ammoniaque........	8,41	$1\,AzH^3$...	214	8,34
Eau par différence....	30,85	$7\,HO$.....	787	30,81
				100,00

$$CrO^3 MgO,\ CrO^3 AzH^4O + 6HO.$$

On sait que la formule du sulfate double correspondant est

$$SO^3 MgO,\ SO^3 AzH^4O + 6HO.$$

pas néanmoins qu'on peut se faire une idée de sa composition en déterminant le rapport de l'acide à la base dans un volume donné. Le chromate dont nous nous sommes servis est un sel biacide. En effet, la quantité d'oxyde de cuivre tirée d'un volume de ce liquide étant $0^{gr},421$, l'acide chromique a été trouvé égal à $1^{gr},169$ = à $0^{gr},900$ d'oxyde de chrome, ce qui, traduit en équivalents, représente 1 d'oxyde et 2 d'acide ($CuO, 2CrO^3$).

Dès la première impression de l'ammoniaque il s'est formé un dépôt floconneux brun qui plus tard a disparu. La masse liquide, saturée d'ammoniaque, était vert-brun : par le refroidissement et le repos, elle laissa précipiter les cristaux verts, et la liqueur devint jaune-brun. La forme, la couleur et les propriétés de ces cristaux sont précisément les mêmes que nous avons trouvées aux cristaux de chromate d'oxyde d'ammonium cuprico-ammoniacal, obtenu en faisant agir l'ammoniaque sur le chromate basique.

Pour éviter toute erreur nous en avons fait l'analyse, et en voici les résultats :

I. $0^{gr},422$ de matière lavée successivement à l'ammoniaque, à l'alcool et à l'éther, ont donné 0,640 de mousse de platine.

II. $0^{gr},701$ ont donné 0,174 d'oxyde de chrome = 0,226 d'acide chromique, et 0,254 d'oxyde de cuivre.

Ce qui équivaut en centièmes

Acide chromique....	32,23
Ammoniaque.......	26,43
Oxyde de cuivre.....	36,23
Eau par différence...	5,11
	100,00

Cette composition est la même que celle du produit obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le chromate basique de cuivre. Nous avons examiné les eaux-mères jaunes-brunâtres, et nous avons trouvé qu'elles contenaient du chromate d'ammoniaque et point d'oxyammoniure de cuivre.

Nous sommes parvenus à nous convaincre de l'absence de

l'un et de la présence de l'autre, en exposant le liquide à l'action prolongée d'une basse température. Il s'est formé un dépôt cristallin de chromate ammonico-cuprique, sans qu'il y ait eu aucune manifestation de couleur bleue. Un froid plus intense a produit des nouveaux cristaux verts mêlés de prismes jaunes, et enfin l'alcool a fait précipiter en abondance des cristaux prismatiques jaunes, solubles dans l'eau sans décomposition, et décomposables par la chaleur avec dégagement d'ammoniaque et résidu d'oxyde de chrome : caractères qui sont propres au chromate d'ammoniaque. L'identité de l'action de l'ammoniaque sur les chromates acide et basique de cuivre nous paraît incontestable : toute la différence, c'est qu'à la place d'oxyammoniure de cuivre, il se forme du chromate d'ammoniaque.

Voyons maintenant comment se comportent les autres chromates acides.

Ammoniaque et chromate acide de zinc.

Nous avons préparé le chromate acide de zinc en ajoutant peu à peu à une dissolution bouillante d'acide chromique du chromate basique de zinc jusqu'à refus.

Nous avons ainsi obtenu un liquide acide incristallisable, dont un volume contenait pour $0^{gr},612$ d'oxyde de zinc, $0^{gr},174$ d'acide chromique $= 0^{gr},903$ d'oxyde de chrome; ce qui donne sensiblement un chromate sesquiacide $= Cr\,O_3^3\,Zn\,O_2$. Ce chromate s'est comporté à l'action de l'ammoniaque comme le chromate biacide de cuivre, c'est-à-dire il a donné de suite un précipité floconneux jaunâtre qui, peu à peu, s'est redissous dans le liquide.

Dès que l'action a été épuisée, nous avons exposé la liqueur ammoniacale à un froid artificiel intense, et nous avons obtenu des aiguilles prismatiques entremêlées de cristaux cubiques. Ayant constaté que les cristaux prismatiques se dissolvaient dans l'eau sans se décomposer, tandis que les cristaux cubiques, mis en contact avec ce liquide, se

décomposaient de la même manière que le chromate ammoniacal zincique, nous avons soupçonné qu'il s'agissait d'un mélange de ce sel et de chromate d'ammoniaque. Mais ne pouvant pas séparer ces deux produits, et connaissant, d'un autre côté, la composition du chromate acide sur lequel nous avions opéré, nous avons pensé qu'en précipitant les deux sels par un grand excès d'alcool et en faisant l'analyse du précipité, nous eussions réuni des données suffisantes pour nous convaincre que le mélange était réellement formé de chromate ammoniacal ordinaire et de chromate d'ammonium zincico-ammoniacal.

Effectivement, en versant de la liqueur ammoniacale dans de l'alcool, nous avons obtenu un abondant précipité en cristaux microscopiques ayant l'aspect de feuilles de fougère.

Voici leur analyse :

I. $0^{gr},621$ de matière ont donné 0,735 de platine métallique = 0,128 d'ammoniaque ou 20,62 pour 100.

II. $0^{gr},621$ ont laissé 0,122 d'oxyde de zinc = 19,64 pour 100, et 0,184 d'oxyde de chrome = 38,48 pour 100 d'acide chromique.

Les rapports atomiques donnés par ces chiffres sont les suivants :

Ammoniaque....	2,50
Oxyde de zinc...	1,00
Acide chromique.	1,55
Eau............	4,96

ou bien

$$CrO^3_3\,ZnO_2\,AzH^3_5\,HO_{10}.$$

Maintenant, si nous retranchons de cette formule brute la composition d'une molécule de chromate d'oxyde d'ammonium, il reste deux nolécules de chromate d'oxyde d'ammonium zincico-ammoniacal, moins deux molécules d'eau,

$$CrO^3_3\,ZnO_2\,AzH^3_5\,HO_{10} - CrO^3\,AzH^4O + HO$$
$$= 2(CrO^3\,AzH^4O,\ ZnO,\ AzH^3,\ 3HO).$$

Il nous semble que, d'un côté, les caractères particuliers des deux espèces de cristaux composant le dépôt déterminé dans le liquide par une basse température; d'un autre côté,

l'analyse du précipité produit par l'alcool et la connaissance de la composition du chromate acide sur lequel on a opéré, constituent un ensemble de données qui prouvent que le produit principal de l'action de l'ammoniaque sur le chromate acide de zinc est identique avec le principal produit de cette même action sur le chromate basique ; et qu'ici, comme pour le chromate acide de cuivre, il se forme un produit accessoire qui est du chromate d'ammonium ordinaire.

Ammoniaque et chromate acide de cadmium.

Nous avons déjà dit que l'acide chromique, saturé par de l'oxyde de cadmium ou par le carbonate, donne naissance à un sel sesquiacide.

Ce composé acide est incristallisable : nous avons connu le rapport de la base à l'acide en déterminant la quantité relative de ces deux corps contenue dans un volume donné. Pour 0gr,570 d'oxyde de cadmium, nous avons trouvé 0gr,600 d'oxyde de chrome = 0gr,779 d'acide chromique; ce rapport est très-approximativement celui d'un sel sesquiacide $CrO^3_3\ CdO_2$.

Ce liquide, saturé par l'ammoniaque et exposé à un froid graduellement croissant, sépare d'abord des prismes de chromate d'ammoniaque ordinaire et plus tard un mélange de ce sel et de chromate d'ammonium cadmico-ammoniacal, reconnaissable à sa forme cristalline et à sa manière de se comporter en présence de l'eau. En versant le liquide saturé d'ammoniaque dans l'alcool, on obtient un précipité cristallin feuille de fougère, que rien n'indique être un mélange, mais qui en est un incontestablement.

Nous avons obtenu par l'analyse :

I. 0gr,854 de matière ont donné 0,944 de platine métallique = 0,163 d'ammoniaque = 19,74 pour 100.

II. 1gr,226 de matière ont donné 0,350 d'oxyde de cadmium = 28,95 pour 100, et 0,337 d'oxyde de chrome = 0,437 d'acide chromique = 35,70 pour 100.

D'où l'on tire cette formule brute

$$CrO^3_3\, CdO_2, AzH^3_5\, HO_8.$$

En retranchant deux fois la composition du chromate d'ammonium cadmico-ammoniacal, il reste précisément une molécule de chromate d'ammoniaque ordinaire,

$$CrO^3_3\, CdO_2\, AzH^3_5\, HO_8 - 2(CrO^3 AzH^4 O, CdO, AzH^3, HO_2)$$
$$= CrO^3 AzH^4 O + HO.$$

Il y a donc identité parfaite entre l'action de l'ammoniaque sur le chromate acide de cadmium et cette même action sur le chromate acide de zinc.

Nous allons voir que le chromate acide de nickel, tout en se comportant de la même manière que les autres chromates acides, donne des résultats très-nets, semblables à ceux que nous avons trouvés pour le chromate acide de cuivre.

Ammoniaque et chromate acide de nickel.

L'oxyde de nickel, ainsi que l'oxyde de cadmium, combiné directement avec l'acide chromique, donne exclusivement un sel acide; mais, au lieu d'être sesquiacide, comme celui de cadmium, il est biacide, comme celui de cuivre.

Un volume de ce chromate acide incristallisable renferme de l'oxyde de nickel et de l'acide chromique dans les rapports suivants :

Oxyde de nickel, 0,385,
Acide chromique, 1,114 = 0,858 d'acide de chrome.

D'où la composition est exprimée par cette formule

$$CrO^3_2\, NiO.$$

Un courant de gaz ammoniac, dans une dissolution concentrée de chromate acide de nickel, détermine sur-le-champ un précipité brun floconneux qui, peu à peu, disparaît en cédant la place à des cristaux verts-jaunâtres, qui ont tous les caractères chimiques et physiques du chromate d'ammonium nickolico-ammoniacal.

Nous ajouterons qu'ils en ont la composition, ainsi que le prouve l'analyse dont nous allons donner les détails.

I. $0^{gr},402$ de matière ont donné 0,689 de platine métallique = 0,120 d'ammoniaque.

II. $0^{gr},748$ ont donné 0,162 d'oxyde de nickel, et 0,168 d'oxyde de chrome = 0,217 d'acide chromique.

Ce qui équivaut en centièmes à

Ammoniaque....	29,86
Oxyde de nickel..	21,71
Acide chromique.	29,24
Eau par différence	19,19
	100,00

Cette composition est la même que celle du produit obtenu au moyen du chromate basique.

Le liquide qui surnage à la surface des cristaux dont nous venons de donner l'analyse est jaune-verdâtre, et renferme une quantité de chromate d'ammoniaque que l'on peut isoler au moyen de l'alcool. Il est inutile de dire que ce liquide ne renferme pas la moindre trace d'oxyammoniure de nickel.

Nous n'avons pas été plus heureux en étudiant l'action de l'ammoniaque sur le chromate acide de cobalt, que nous ne l'avons été en étudiant cette même action sur le chromate basique. Dans les deux cas, nous avons obtenu des produits complexes que nous n'avons pas pu démêler, il est vrai, mais qui nous ont convaincus néanmoins que, dans les deux cas, la marche de l'action est la même. Par suite de toutes ces expériences, nous croyons pouvoir annoncer l'action de l'ammoniaque sur les chromates de quelques métaux appartenant au groupe magnésien, par la proposition suivante :

« Les chromates acides et basiques de cuivre, zinc, cad-
» mium et nickel, soumis à l'action de l'ammoniaque et de
» l'eau, donnent des produits analogues à ceux que l'on
» obtient par la même action sur les sulfates neutres de
» ces mêmes oxydes, c'est-à-dire un chromate d'oxyde

» d'ammonium combiné à de l'oxyde métallique, à de » l'ammoniaque et, en général, à de l'eau. Les produits » accessoires sont de l'oxyammoniure métallique dans le » cas des chromates basiques, et du chromate d'ammonium » ordinaire dans le cas des chromates acides. »

Cette proposition découle naturellement des résultats consignés dans le tableau suivant :

Chromates basiques.

$CrO^3\ CuO_4\ HO_8$
$CrO^3\ ZnO_4\ HO_5$
$CrO^3_2\ CdO_8\ HO_4$
$CrO^3\ NiO_4\ HO_8$

} + ammoniaque et eau = oxyammoniure métallique.

Chromates acides.

$CrO^3_2\ CuO$
$CrO^3_2\ ZnO_2$
$CrO^3_2\ CdO_2$
$CrO^3_2\ NiO$

} + ammoniaque et eau = chromate d'oxyde d'ammonium.

} +

$(CrO^3AzH^4O)2CuO_3,AzH^3_3$
$CrO^3AzH^4O,ZnO,AzH^3,HO_4$
$CrO^3AzH^4O,CdO,AzH^3,HO_2$
$CrO^3AzH^4O,NiO,AzH^3_2,HO_4$.

SUR LA PRÉPARATION DU PEROXYDE D'URANIUM ;

PAR M. MALAGUTI.

On n'a jamais isolé le peroxyde d'uranium. L'action de l'alcool sur l'azotate d'urane offre un moyen sûr et facile pour l'obtenir à l'état d'hydrate, et dans un état de pureté extrême.

Que l'on fasse une dissolution d'azotate de peroxyde d'uranium bien pur dans de l'alcool absolu, et que l'on évapore assez modérément pour que le liquide n'entre pas en ébullition. Dès que la masse sera réduite à un certain point de concentration, il se manifestera un mouvement tumultueux, et il se dégagera de l'éther nitreux, de la vapeur nitreuse, accompagnée d'une odeur prononcée d'aldhéyde, et de l'acide formique. Le résidu de cette réaction si vive sera une masse jaune orange spongieuse, que l'eau séparera en deux substances, dont une soluble (azotate non décomposé) et l'autre insoluble, d'un beau jaune serin, qui,

lavée à l'eau bouillante jusqu'à cessation complète de toute réaction acide, présentera la composition du peroxyde d'uranium plus 1 équivalent d'eau = $U^3 O^3$, HO.

La densité du peroxyde d'uranium hydraté, déterminée à la température de + 15 degrés centigrades, est égale à 5,926. Chauffé dans un tube fermé à une de ses extrémités, il laisse dégager de l'eau n'ayant aucune réaction acide, et devient plus ou moins brun, suivant qu'il a été plus ou moins chauffé. L'acide azotique faible le dissout à froid avec une grande facilité, sans qu'il y ait aucun phénomène qui indique une altération quelconque dans les matières agissantes. La dissolution acide, évaporée convenablement, donne des cristaux d'azotate de peroxyde d'uranium.

C'est inutilement que j'ai voulu, par la calcination, doser la quantité d'eau contenue dans cet oxyde. Quoique j'aie suivi les précautions indiquées par M. Péligot dans son travail sur l'uranium, j'ai toujours obtenu des mélanges variables d'oxyde olive et d'oxyde noir : circonstance qui, rendant douteuse la quantité d'oxygène chassée par la calcination, ne me permettait pas d'évaluer par le calcul la quantité réelle de l'eau. J'ai été obligé d'avoir recours au dosage direct.

Le procédé consiste à faire passer un courant d'air sec sur une quantité connue d'oxyde chauffé par une forte lampe à alcool. L'eau qui se dégage est absorbée par du chlorure de calcium pesé d'avance.

Première expérience.

	gr.	
Oxyde d'uranium desséché à + 100°.	0,911	
Idem après calcin. à la lampe.	0,844	
Chlorure de calcium...............	21,834	Différence représentée par de
Idem après calcin. de l'oxyde.	21,890	l'eau=0,056=6,36 p. 100.

Deuxième expérience.

	gr.	
Oxyde d'uranium à + 100 degrés....	1,020	
Idem après calcin. à la lampe.	0,946	
Chlorure de calcium...............	21,801	Différence représentée par de
Idem après calcination.......	21,863	l'eau=0,062=6,07 p. 100.

Troisième expérience.

Oxyde d'uranium à + 100 degrés...	gr. 1,485	
Idem après calcin. à la lampe.	1,361	
Chlorure de calcium..............	21,971	Différence représentée par de
Idem après calcination.... ..	22,060	l'eau=0,089=6,00 p. 100.

			Calcul.
Ce qui donne pour moyenne de l'eau...	6,11 p. 100	= HO =	5,88
Et pour moyenne de l'oxyde anhydre...	93,89 p. 100	= U^2O^3 =	94,12
	100,00		100,00

On voit que, dans chaque expérience, la perte totale éprouvée par l'oxyde est beaucoup plus considérable que l'augmentation éprouvée par le chlorure de calcium; ce qui indique qu'avec l'eau il y a une portion d'oxygène qui est chassée.

J'ai tenté, en employant un bain d'alliage fusible, d'enlever l'eau à l'oxyde par l'application d'une température plus régulière, et d'obtenir ainsi l'oxyde anhydre; à + 400 degrés, je n'ai pu chasser qu'un tiers de l'eau; à une température plus élevée, il y a eu perte d'oxygène sans que l'élimination de l'eau ait été complète.

J'ai cru inutile de faire l'analyse de cet oxyde par l'hydrogène; car la parfaite neutralité de l'eau qui se dégage par la calcination, et la manière dont l'oxyde se comporte lorsqu'il est mis en contact avec l'acide azotique faible, excluent toute idée d'un nouveau degré d'oxydation de l'uranium ou de la présence d'un sous-sel.

Enfin, je dois ajouter que l'oxyde qui a servi aux trois expériences rapportées plus haut est le produit de trois préparations différentes.

NOTE SUR LA NICOTINE;

PAR M. MELSENS.

M. Zeise vient de publier quelques recherches sur les produits de la condensation de la fumée de tabac; dans le

courant de l'été de 1841, je m'étais occupé de la même question, mais j'étais parti d'un point de vue tout autre que celui du célèbre chimiste danois; je comprends difficilement cependant comment un corps aussi important que la nicotine, qui se trouve en quantité considérable parmi ces produits, ait pu échapper à sa pénétration.

Je fus conduit à examiner ces produits en réfléchissant aux symptômes alarmants qui se manifestent chez les personnes qui fument pour la première fois, et en voyant la profonde répulsion que montrent tous les animaux pour l'odeur de tabac. J'avais en outre remarqué que plusieurs insectes sont rapidement asphyxiés dans une atmosphère de fumée, et je fus tenté d'en assigner la cause à la nicotine. Quand on fait usage de pipes allemandes, il s'accumule au fond des pompes dont elles sont munies, un liquide brunâtre de saveur excessivement âcre, d'une odeur empyreumatique et rebutante au plus haut degré; ce liquide se trouve mélangé d'un produit huileux brun semi-liquide. Quelques gouttes de la portion aqueuse versée dans le bec d'un oiseau le frappent d'une mort instantanée. En répétant cette expérience avec des liquides provenant des tabacs si variés qu'on rencontre dans la consommation en Belgique, je crus apercevoir que les propriétés toxiques variaient suivant le tabac employé et toujours dans ce sens (les circonstances de la combustion restant les mêmes), que les tabacs dits *forts* donnaient des produits plus énergiques que ceux qu'on désigne sous le nom de *doux* ou de *faibles*.

M. Stevens, fabricant distingué à Louvain, eut la complaisance de me faire choisir des feuilles de *tabac virginie* brut qui lui sert à fabriquer les tabacs les plus forts; ces feuilles d'un aspect graisseux, d'une couleur brune, étaient employées pour la combustion sans avoir reçu aucune préparation.

On les découpait grossièrement, puis on les introduisait dans une très-grande pipe en porcelaine disposée sur un

flacon de Woulf; un tube de verre adapté à la queue de la pipe amenait les produits de la combustion au fond du vase. Ils se rendaient ensuite au fond d'une carafe qui renfermait un peu d'eau, puis dans une deuxième contenant de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau; enfin, dans une dernière où l'acide sulfurique était étendu seulement d'une fois son volume d'eau.

Ce système était en communication avec un grand tonneau rempli d'eau qui, par son écoulement, forçait un courant d'air au travers de l'appareil. C'est à peu près l'appareil dont M. Zeise vient de faire usage dans ses recherches.

Je me suis peu occupé des produits huileux goudronneux ou acides, mon but étant surtout la recherche de la nicotine. M. Zeise a principalement opéré sur les produits de la distillation en vase clos, et les trouve analogues aux produits provenant de la combustion imparfaite de la pipe. Il me paraît cependant qu'il doit y avoir une différence entre ces deux ordres de produits, et il est permis de le croire quand on voit ce chimiste habile perdre assurément, dans l'un des cas au moins, le produit qui me paraît le plus intéressant.

Voici les principaux faits que je crois devoir publier maintenant, devant reprendre sous peu cette étude d'une manière plus approfondie.

La fumée qui se condense dans les deux premiers flacons de l'appareil y dépose une eau alcaline colorée en brun, d'une odeur des plus nauséabondes; elle fait effervescence avec les acides, et dégage de l'ammoniaque par l'action des bases. Cette eau est souillée par une quantité considérable de produits empyreumatiques huileux ou goudronneux, de consistance molle et complétement solubles dans l'alcool. La fumée qui se condense dans les appareils renfermant de l'acide sulfurique dilué acquiert une couleur beaucoup plus intense, presque noire; les produits goudronneux y deviennent plus solides, et comme résinoïdes. L'action de l'acide

neutralise l'odeur des produits ammoniacaux volatils; aussi est-elle bien plus supportable que celle des premiers.

Malgré ces quatre flacons, les tubes conducteurs qui suivent le dernier se remplissent encore de produits goudronneux.

Le liquide aqueux du premier flacon jouit de propriétés vénéneuses intenses. En effet, celui que je recueillis lors de mes expériences tuait un chien presque instantanément à la dose d'une demi-cuillerée à bouche.

L'expérience fut faite à l'hôtel de ville de Louvain, au mois de juillet 1841, en présence de mon ami le docteur Malcorps, de M. Vrancken, professeur à l'Université, et de plusieurs autres personnes.

L'autopsie des chiens faite par le docteur Malcorps a donné les résultats suivants : « La bouche et l'arrière-» bouche étaient à l'état normal. L'estomac, fortement con-» tracté sur lui-même, présentait quelques taches rougeâtres » et brunâtres; les poumons, très-légers, étaient affaissés » sans injection ni congestion sanguine. Le cœur était for-» tement distendu par du sang noir en partie liquide et » en partie incomplétement coagulé. Les gros vaisseaux » contenaient aussi beaucoup de sang noir non coagulé. Le » cerveau était plutôt exsangué que congestionné. Les in-» testins n'offraient rien de particulier. »

De retour à Paris en 1842, je repris l'examen chimique de ce liquide, lorsque M. Barral publia une Note (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIV, page 224) sur la préparation de la nicotine, qu'il avait obtenue à l'état de pureté. M. Ortigosa, de son côté, avait publié quelques analyses de sels de nicotine sans obtenir la base isolée pure.

Voici, du reste, comment j'opérai en me guidant sur la Note de M. Barral. Les produits provenant de la condensation de la fumée de tabac furent traités par un acide et filtrés pour en séparer la portion goudronneuse. Le li-

quide filtré, traité par un lait de chaux, fut soumis à la distillation; l'eau alcaline qui en provint, neutralisée par un léger excès d'acide et évaporée, laissa déposer pendant l'évaporation des flocons goudronneux brunâtres qu'on sépara, et la liqueur colorée en brun fut traitée par de l'hydrate de potasse, qui en sépara beaucoup d'ammoniaque, et un corps huileux qui surnagea la dissolution de potasse. Puis on mit le tout en digestion avec de l'éther qui dissout la partie huileuse, et l'éther décanté fut évaporé à une basse température.

Le résidu de l'évaporation fut placé dans une cornue avec de la chaux, et distillé deux fois dans un courant d'hydrogène avec les précautions indiquées par M. Barral.

J'obtins ainsi une trentaine de grammes d'un liquide incolore possédant les propriétés chimiques et physiques que M. Barral assigne à la nicotine, ou à peu de chose près. Une goutte introduite dans la gueule d'un chien le tuait en deux ou trois minutes.

L'analyse du produit obtenu de la sorte me donna des nombres rapprochés de ceux de M. Barral; le carbone et l'hydrogène étaient plus faibles. Je lui fis subir un nouveau mode de purification en le mettant en contact avec quelques fragments de potassium à froid; il brunit fortement, et une portion de potassium s'oxyde; au bout de quelque temps et en chauffant, on voit le potassium fondre et conserver parfaitement son éclat métallique. On décante le liquide brun, et on le distille rapidement à feu nu dans un courant d'hydrogène sur de la baryte caustique, en ayant soin de rejeter la première et la dernière portion.

Voici les résultats d'une analyse de la nicotine obtenue de cette façon :

0gr,448 de matière ont donné,		
0 ,357 d'eau,	d'où $H = 8,8$	pour 100.
1 ,220 d'acide carboniq.,	d'où $C = 74,3$	»

0gr,512 de matière ont donné 76 cent. cub. d'azote humide à la température de 11 degrés et à la pression de 0m,751, d'où Az = 17,3 pour 100.

La formule qui correspond le mieux à ces nombres est

$$C^{20} H^{14} Az^{2},$$

qui donne

		Calcul.	Expérience.
C^{20}...	750,0	74,1	74,3
H^{14}...	87,5	8,6	8,8
Az^{2}...	175,0	17,3	17,3
	1012,5	100,0	100,4

Elle ne diffère de la formule admise par MM. Barral et Ortigosa, que par un équivalent d'hydrogène de moins.

La formule que je viens de donner me paraît plus probable que celle de ces messieurs. Dans l'analyse de M. Barral, l'hydrogène trouvé par l'expérience est plus faible que celui donné par le calcul; les erreurs inévitables de l'analyse sont rarement dans ce sens.

La formule que je propose établit une connexion intéressante entre la nicotine et l'aniline. La formule admise pour l'aniline est

$$C^{24} H^{14} Az^{2}.$$

Elle ne diffère de celle que je propose pour la nicotine que par un équivalent de carbone de moins, et cela paraît d'autant plus intéressant, que M. le docteur A. W. Hoffmann vient de démontrer l'existence de l'aniline dans les produits de distillation de la houille. Il serait intéressant de chercher à produire artificiellement la nicotine en oxydant l'aniline. Cette base, soumise à l'action des corps oxydants, est décomposée; si on traite ensuite le résidu d'un essai de ce genre par de la potasse, l'odeur de l'aniline a disparu et se trouve remplacée par une odeur de nicotine parfaitement reconnaissable; mais on conçoit que ce caractère ne suffit pas pour assurer la transformation de l'aniline en nicotine, l'odeur de ces produits se modifiant très-facilement sous diverses influences. J'avais trop peu d'aniline à ma disposition pour le moment.

De plus, de même que l'aniline se produit par le dédoublement de certains produits azotés de la houille, de même aussi très-probablement la nicotine se produit dans la combustion imparfaite et la distillation partielle du tabac dans une pipe au moyen de matières azotées particulières ou d'un acide correspondant à l'acide anthranilique.

On sait que les feuilles de tabac subissent une certaine fermentation dans laquelle la nicotine se produit aux dépens de principes non étudiés encore; je suis très-porté à croire qu'un effet analogue à la fermentation se produit dans la pipe; car, tandis que M. Barral n'a retiré que 16 grammes de nicotine pure en employant 20 kilogrammes de tabac, j'ai obtenu les 30 grammes environ en opérant sur 4$^{kil.}$,500 environ.

Je crois que l'analogie entre la production de la nicotine et de l'aniline donne quelque vraisemblance à cette hypothèse. Je compte, du reste, m'occuper sous peu de cette question.

Il me reste quelques mots à dire sur la nature des produits goudronneux de la fumée de tabac. Quand on les introduit dans une cornue avec beaucoup d'eau et qu'on la distille, il passe d'abord une huile légèrement colorée en brun, d'une odeur empyreumatique particulière, âcre, et il reste dans la cornue un produit poisseux soluble dans l'alcool et presque noir; je ne l'ai pas encore examiné en détail.

Quant à la partie huileuse qui a passé en grande partie avec l'eau, c'est une huile brunâtre moins dense que l'eau, qui, mise en contact avec du chlore de calcium et puis distillée, commence à bouillir régulièrement vers 140 degrés; la température s'élève bientôt à 200 degrés et monte graduellement jusqu'au-dessus de 300 degrés. Le liquide passe d'abord légèrement coloré en jaune, et vire au vert clair à mesure que la température s'élève; il perd en partie son odeur primitive et se colore fortement en brun au bout de quelque temps.

Je regrette de devoir publier une Note si incomplète,

m'étant proposé d'attendre le Mémoire de M. Barral sur la nicotine, mais je ne pouvais passer sous silence la présence d'une quantité considérable de nicotine dans les produits de la fumée de tabac, présence méconnue par un chimiste trop habile pour ne pas passer comme fait réel dans la science.

ÉTUDE COMPARÉE DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE;

PAR M. JACQUELAIN.

(Envoyé à l'Académie des Sciences, le 19 octobre 1840.)

Dans l'espoir de constater l'isomorphisme de l'ammoniaque avec les hydrogènes arséniqué, antimonié, phosphoré, j'ai dû faire l'étude comparative des combinaisons gazeuses de l'arsenic et de l'antimoine avec l'hydrogène; mais malgré moi je suis entré dans la question de l'arsenic. Forcé alors par la communication de M. Lassaigne, faite à l'Académie lundi dernier, de prendre date pour des observations encore incomplètes, j'ai dû céder à la nécessité d'une publication cachetée.

En faisant passer successivement l'hydrogène arséniqué, antimonié, dans les dissolutions ci-dessous indiquées, j'ai recueilli un certain nombre de faits qui peuvent se ranger en trois séries : celle des résultats négatifs, celle des réactions complexes en apparence, c'est-à-dire mal définies pour le moment, celle enfin des réactions qui m'ont paru décisives.

Les proportions de matières employées à la production de ces deux gaz sont 50 parties de zinc pur, 1000 d'eau distillée, 2 d'acide arsénieux ou 7,07 d'émétique. Quant à l'acide sulfurique utilisé par petites doses, il en a été pesé deux portions de 100 grammes chacune. En opérant ainsi, j'avais l'intention d'obtenir un mélange gazeux, très-chargé de l'une ou de l'autre combinaison.

Les expériences que je vais citer n'ont pas été, du pre-

mier jet, conduites avec toutes les précautions voulues, mais j'en aurai bientôt à présenter de plus rigoureuses. Dans les premières, on s'est contenté de faire arriver chacun des gaz au fond d'un tube bouché contenant environ 10 centièmes de chaque dissolution : on a continué le dégagement jusqu'à l'excès afin d'arriver à la décomposition complète de certains réactifs.

Voici les premiers faits tels qu'il m'a été permis de les observer :

Premier tableau.

Les gaz hydrogène arséniqué ou antimonié n'ont produit aucun changement dans les dissolutions de :	Sulfate de cobalt. de nickel. de zinc. de manganèse. Tungstate d'ammoniaque. Tartrate de potasse et d'antimoine.

Deuxième tableau.

Avec les dissolutions de	L'hydrogène arséniqué produit	Avec les mêmes dissolutions, l'hydrogène antimonié produit
Chlorure d'urane....	Un nuage.	Un nuage.
Vanadate d'ammon..	Une coloration en jaune.	Une coloration jaune
Protochlorure d'étain	Le lendemain, liqueur trouble et précipité brun-rougeâtre.	Le lendemain, liqueur trouble et précipité brun-rougeâtre.
Sulfate de cadmium.	Un précipité brun disparaissant à la longue.	Un précipité brun disparaissant à la longue.
Sulfate de cuivre....	Un précipité brun disparaissant à la longue.	Un précipité brun disparaissant à la longue.
Molybdate d'ammon.	Rien.	Un précipité peu abond.
Nitrate de tellure...	Un précipité faible.	Un précipité faible.
Acétate ou nitrate de plomb............	Un précipité faible.	Un précipité faible.
Chlorure de bismuth.	Un précipité noir.	Un préc. noir, faible et dispar. à la longue.
Chlorure de platine.	Un précipité noir éclatant sur les parois du tube, mais pas instantané.	La solution se trouble très-peu.

Troisième tableau.

Avec les dissolutions de	L'hydrogène arséniqué produit	L'hydrog. antimonié produit
Protochlorure d'antimoine............	Précipité peu abondant.	Rien.
Chromate jaune.....	Rien.	Précip. abond. vert pâle
Chromate rouge.....	Rien.	Préc. ab. brun-jaunâtre
Chlorure d'or, neutre ou acid. par H Ch..	Précipitation instantanée d'or, réduit mêlé d'hydrure d'arsenic; le lendemain cet hydrure avait disparu.	Précip. instantané noir volumineux, homogène.
Nitrate d'arg. neutre.	Précipité noir-grisâtre lourd, floconneux.	
Nitrate d'argent faiblement acide.....	Précipité d'argent.	
Nitrate d'argent dans l'acide azotique....	Rien.	
Bichlorure mercuriel neutre............	Précipité abondant noir d'abord, puis jaune-brun, le tout passant au noir quand la presque totalité du sel mercuriel a disparu.	Précipité abond. blanc-grisât. pouvant blanchir par le lavage ou le contact de la dissolution mercurielle.
Bichlorure mercuriel fortem. acidulé par H Ch.	Précipité jaune permanent, à moins que le sel mercuriel ayant disparu, il ne passe un grand excès du gaz sur ce précipité.	Mêmes résultats que ci-dessus.

Je vais mentionner maintenant les épreuves qu'on a fait subir aux dissolutions inscrites au troisième tableau, sur lesquelles, je le répète, on a fait agir un courant de gaz rapide et très-chargé d'hydrogène soit arséniqué, soit antimonié ; je les crois de nature à expliquer un peu les phénomènes dont il vient d'être question ; mais auparavant, il convient d'observer, une fois pour toutes, que la variation de nuances assignées aux précipités formés par l'hydrogène

arséniqué dans les sels d'or de mercure, par l'hydrogène *antimonié dans la dissolution mercurielle,* est due à deux phénomènes successifs: l'action du gaz en contact avec un excès du réactif dissous, et l'action de l'atmosphère du même gaz, à son tour en excès par rapport aux portions de liquide dont les parois du tube se trouvaient mouillées.

Tous ces faits seront du reste expliqués et réduits à leur plus simple expression, quand je présenterai mon Mémoire.

1°. La solution du chlorure d'or réduit par l'hydrogène arséniqué ayant été filtrée, précipite en jaune par SH et n'accuse rien par le protochlorure d'étain.

La solution filtrée du chlorure réduit par l'hydrogène antimonié ne donnait aucune réaction par l'hydrogène sulfuré ni par le protochlorure d'étain.

2°. La solution filtrée du nitrate d'argent réduit par l'hydrogène arséniqué précipitait abondamment par l'acide sulfhydrique, et nullement par l'acide chlorhydrique.

Les mêmes réactifs, essayés avec la dissolution filtrée de nitrate d'argent réduit par l'hydrogène antimonié, n'ont rien produit.

3°. La solution filtrée et fortement acide du bichlorure mercuriel réduit par l'hydrogène arséniqué, étant essayée par un petit excès d'hydrosulfate d'ammoniaque pur et récent, n'a donné que des traces de sulfure de mercure; après filtration de cette liqueur, on y a versé de l'acide chlorhydrique, sans pouvoir y déceler du sulfure arsenical.

La solution filtrée de sublimé corrosif réduit par l'hydrogène antimonié, étant essayée semblablement, n'a présenté qu'un nuage de sulfure de mercure; l'indication pour la présence de l'antimoine a été négative.

Après avoir débrouillé en quelque sorte les réactions les plus intéressantes, on a recommencé ces dernières expériences avec plus de soin et de méthode en renversant le problème, c'est-à-dire qu'au lieu de faire arriver dans les dissolutions précipitées un excès des combinaisons d'antimoine ou d'arsenic, on s'est attaché à ne produire que des traces de chacun des gaz, en essayant toutefois de les fixer en totalité.

On a donc introduit dans deux carafes de même grandeur 50 parties de zinc pur, 700 d'eau distillée pour 120 grammes d'acide sulfurique pur destiné à n'être employé que par petites portions.

Cette dose suffit pour attaquer tout le zinc à froid, chaque vase étant fermé par un bouchon portant un tube droit à entonnoir et un tube coudé sur lequel on avait soufflé deux petites boules, pour arrêter au passage une partie de l'eau acide mécaniquement entraînée par le gaz.

Enfin un appareil laveur à sept boules (voyez *Pl. IV*) faisait suite au premier tube, et se trouvait chargé de chacune des dissolutions du tableau n° III.

Ces dispositions étant prises, on verse d'abord peu d'acide, afin d'avoir un dégagement d'hydrogène assez ralenti. On continue de la sorte pendant une heure, afin de bien constater l'état de pureté du zinc; au bout de ce temps, on fait tomber dans l'une des carafes quatre gouttes d'une solution d'acide arsénieux saturée à froid, et dans l'autre, quatre gouttes d'une solution d'émétique préparée comme la liqueur arsénieuse; puis, bouchant aussitôt les vases, on maintient la circulation lente de l'hydrogène jusqu'à consommation des 120 grammes d'acide sulfurique.

Les deux appareils fonctionnant en même temps, il devenait facile d'observer à la fois l'action de l'hydrogène arséniqué et celle de l'hydrogène antimonié sur la dissolution du même réactif.

Avec les dissolutions de	Les hydrogènes antimonié arséniqué donnent
Or neutre ou acide, Argent neutre, Mercure fortem. acide..	Les mêmes réactions que celles déjà mentionnées dans le tableau nº III; de plus, le phénomène s'accomplissait presqu'en entier dans le premier tube communiquant, le second tube terminait presque toujours l'épuration du gaz hydrogène, et les trois autres tubes à boule conservèrent leur dissolution tout à fait transparente; car un autre appareil placé à la suite du premier, et renfermant tour à tour un sel d'or, d'argent ou de mercure, n'a pas donné le plus léger indice de décomposition.

Il n'est pas indifférent de faire observer que si à la place du nitrate d'argent neutre vous mettez du nitrate mélangé d'acide nitrique faible ou d'acide nitrique concentré, la réaction de l'hydrogène arséniqué antimonié devient plus prompte. Dans le cas de l'acide faible, le précipité noir par l'hydrogène arseniqué se change en un dépôt d'argent métallique; dans le cas de l'acide nitrique concentré, le phénomène de décomposition se passe d'une manière occulte; il ne se dépose ni précipité noir ni argent métallique, et cependant j'ai constaté l'absence des gaz étrangers dans l'hydrogène qui s'échappait de l'appareil condenseur.

Auquel de ces réactifs faut-il maintenant accorder la préférence, tant pour l'exactitude que pour la facilité d'exécution sous le point de vue de l'analyse chimique?

Autant que j'ai pu m'en convaincre par l'expérience, je placerai le chlorure d'or en première ligne; après lui, le bichlorure de mercure; et en dernier lieu, le nitrate d'argent. Cette distinction est motivée sur ce que les détours de manipulation et l'emploi d'une grande quantité de réactifs conduisent le plus souvent à des résultats d'un caractère trop malheureusement équivoque.

1°. Pour extraire tout l'acide arsénieux en dissolution avec le chlorure d'or, il faut précipiter l'or par l'acide sulfureux dissous, chasser l'excès de ce réactif par l'ébullition, laver l'or par décantation, réunir les liqueurs et les soumettre à un courant d'acide sulfhydrique, ce qui conduit, en définitive, à recueillir du sulfure d'arsenic que l'on pèse après lavage et dessiccation à 100 degrés.

2°. Pour extraire l'arsenic de la combinaison mercurielle insoluble, c'est-à-dire du précipité jaune ou brun, peu importe, il suffit d'avoir égard aux propriétés suivantes :

Le produit jaune ou brun est insoluble dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique dont il faut se servir pour laver; il est complétement décomposable par ébullition dans l'eau pure en mercure métallique qui se dépose sous forme de globule au fond du vase, et un acide arsénieux qui reste dans la liqueur.

3°. Enfin, le nitrate d'argent présente un inconvénient réel dans la séparation de l'acide arsénieux qu'il renferme: c'est l'énorme quantité d'eau qui doit servir au lavage complet d'un précipité de chlorure d'argent considérable dans tous les cas, puisque la prudence vous impose d'en employer un excès de nitrate.

En laissant aux faits dont je viens de confier le dépôt à l'Académie, toute l'importance qu'ils méritent à cause de leur nouveauté, tout en me réservant de les approfondir avec une scrupuleuse exactitude, je ne puis m'empêcher d'annoncer que ces observations, conduites à bonne fin, permettront probablement à la chimie de résoudre les problèmes suivants :

1°. Préciser la réaction si connue de l'acide sulfurique affaibli sur le zinc, de manière à décider si de faibles proportions, d'une préparation arsénicale ou antimoniale rendue soluble, et soumise à l'expérience, peuvent être emportées complétement à l'hydrogène arséniqué ou antimonié.

2°. Trouver à l'hydrogène arséniqué, à l'hydrogène an-

timonié, des caractères capables d'établir une distinction tranchée entre ces combinaisons, en se défiant des autres hydrures métalliques qui peuvent exister à l'état de mélange dans l'hydrogène.

3°. Donner une méthode d'analyse par laquelle on puisse pondérer l'arsenic ou l'antimoine caché dans une matière solide ou liquide, s'ils y existent en quantités appréciables à la balance.

Indépendamment de ces questions, je crois fermement que l'appareil laveur dont je me suis servi l'emporte de beaucoup sur celui de M. Liebig, dont on a conseillé l'usage pour l'analyse de l'air sur une grande échelle.

Les chimistes, familiarisés au tube à boule de M. Liebig, savent bien qu'il réunit toutes les conditions désirables pour le passage d'un gaz complétement absorbable par la potasse; mais lorsqu'il s'agit d'y faire circuler de l'air ou de l'hydrogène pour arrêter les traces d'un autre gaz qui s'y trouverait mélangé, on ne tarde pas à se convaincre de son inefficacité.

1°. MÉTHODE D'ANALYSE POUR CONDENSER ET RECONNAITRE DES QUANTITÉS NOTABLES OU IMPERCEPTIBLES DE GAZ HYDROGÈNE ARSENIQUÉ, ANTIMONIÉ, PHOSPHORÉ, SULFURÉ OU DE GAZ SULFUREUX.

2°. MÉTHODE NOUVELLE POUR EXTRAIRE TOUT L'ARSENIC DES MATIÈRES ANIMALES EMPOISONNÉES;

Par M. JACQUELAIN.

Dans les conclusions d'un travail envoyé sous enveloppe cachetée, le 19 octobre 1840, à l'Académie des Sciences, et dont l'ouverture a été faite à la séance académique du 2 janvier 1843, j'annonçais comme très-probable la solution de plusieurs questions d'analyse chimique.

Aujourd'hui je viens réaliser mes promesses, en démontrant :

1°. Que toute préparation arsenicale rendue soluble, puis soumise à l'action simultanée du zinc et des acides chlorhydrique ou sulfurique, peut abandonner complétement l'arsenic à l'état d'hydrogène arséniqué;

2°. Qu'en faisant subir à certaines matières organiques empoisonnées par un produit arsenical une opération préliminaire très-simple, on peut extraire avec la plus grande facilité tout l'arsenic qu'elles renferment, c'est-à-dire pondérer celui-ci quand il existe en quantité appréciable à nos balances, ou bien reconnaître des quantités infiniment petites de ce même corps;

3°. Que le réactif employé pour condenser l'arséniure d'hydrogène devient applicable avec la même rigueur pour la purification d'un gaz souillé à la fois d'acide sulfureux, d'hydrogène sulfuré, phosphoré, pourvu que ce gaz soit compatible avec l'un des précédents;

4°. Que l'hydrogène arséniqué, l'hydrogène antimonié se distinguent l'un de l'autre par une réaction qui m'a permis d'obtenir des combinaisons d'un ordre tout à fait nouveau et dont l'analyse fait espérer quelques lumières pour l'histoire comparée de l'arsenic et de l'antimoine.

Il est aisé de voir, d'après la date du paquet cacheté auquel je fais allusion, que j'avais touché à la question de l'arsenic bien avant le Rapport de la commission académique sur le Mémoire de MM. Flandin et Danger; d'ailleurs il sera plus facile encore de se convaincre par la lecture que je n'ai emprunté à l'un ou à l'autre travail que des citations.

Aux yeux de quelques personnes j'aurais pu découper ce Mémoire et traiter à part ce qui peut concerner la médecine légale; mais je n'en voyais pas la nécessité, car je ne connais d'autre science compétente que la chimie pure, quand il s'agit d'isoler, de pondérer et de caractériser un corps entre plusieurs autres matières mortes avec lesquelles

il se trouve mélangé ou combiné. Si j'avais eu à m'occuper à la fois de lésions organiques par empoisonnement et de la recherche du poison qui les avait occasionnées, je me serais confiné dans le domaine des recherches de chimie appliquée à la médecine légale.

Puisque le composé qui jouit d'une sensibilité vraiment inimaginable pour arrêter des quantités imperceptibles d'hydrogène arséniqué ou antimonié peut servir avec le même succès à l'épuration de certains gaz dans les conditions énoncées plus haut, je vais commencer par la série d'expériences en vertu desquelles j'ai fait choix de ce réactif.

Pour que cette combinaison satisfasse à la double condition de servir à l'analyse qualitative et quantitative, il faut que sa dissolution aqueuse soit très-facilement réductible en présence des gaz déjà cités, de telle sorte que leurs éléments négatifs soient acidifiables et ne contractent aucune combinaison avec le métal réduit du réactif; il faut enfin que l'excès de ce réactif puisse facilement s'éliminer et ne gêne en rien les réactions ultérieures dont l'analyse peut avoir besoin.

Nous allons voir que la solution de chlorure d'or répond parfaitement à toutes les exigences; car le gaz sulfhydriqué en traversant cette solution donne lieu d'abord à la précipitation d'un sulfure d'or qui se transforme ensuite de lui-même en acide chlorhydrique et en un dépôt d'or métallique, à la faveur du chlorure d'or excédant.

Les hydrogènes phosphoré, arséniqué, présentent une réaction analogue de laquelle il résulte encore des acides arsénique, phosphorique, chlorhydrique et de l'or métallique.

Il n'est pas difficile de prévoir maintenant les raisons qui m'ont fait préférer le chlorure d'or au nitrate d'argent, et même au sulfate d'argent, tour à tour conseillés par M. Lassaigne et M. Dumas, soit pour fixer l'hydrogène

arséniqué, soit pour arrêter l'hydrogène sulfuré. Je ne parle pas de l'acétate de plomb, qui laisse échapper, comme on le sait, les hydrogènes arséniqué, phosphoré.

Mais si le nitrate et le sulfate d'argent ne laissent rien à désirer sous ce dernier rapport, il n'en est pas moins vrai que la séparation des sulfure, phosphure, arséniure d'argent devient une opération difficile, indépendamment de l'embarras occasionné par un excès du nitrate d'argent qu'il faut séparer sous forme de chlorure, lequel exige de nombreux lavages avant d'être privé des corps en dissolution qu'il a condensés lors de sa précipitation.

Première série d'observations.

Ces expériences ont pour objet de comparer la sensibilité de l'acétate de plomb, du sulfate d'argent et du chlorure d'or pour fixer des quantités excessivement faibles d'hydrogène sulfuré.

Pour obtenir ces traces d'acide sulfhydrique, on a fait usage d'acide sulfurique purifié seulement par ébullition prolongée en présence d'un peu de soufre distillé.

Quant à l'appareil, il se compose d'une carafe dont le col porte un bouchon de liége mastiqué, dans lequel s'engagent un tube en S effilé à son extrémité inférieure et recourbé; puis un tube à angle droit plein d'amiante en longs filaments dans sa partie horizontale. Viennent ensuite deux tubes laveurs à six boules et un tube en U rempli de petits fragments de porcelaine baignés de chlorure d'or.

TABLEAU N° I.

Durée de chaque expérience, 36 heures.

QUANTITÉ de métal employé.	VOLUME du gaz produit.	RÉACTIFS employés.	OBSERVATIONS.
100 gram. de zinc.	33 litres environ d'hydrogène.	Acétate de plomb dans les deux tubes laveurs. Chlorure d'or dans le tube en U.	1°. Légère tache noire sur les parois de la première boule du premier tube laveur. 2°. Réduction très-manifeste du chlorure d'or dans le tube en U ; présence d'acide sulfurique.
100 gram. de zinc.	33 litres environ d'hydrogène.	Sulfate d'arg. dans les deux tub. laveurs. Chlorure d'or dans le tube en U.	Sulfure d'argent dans les trois courbures du premier tube laveur, et dans le second tube laveur, très-peu.
100 gram. de zinc.	33 litres environ d'hydrogène.	Chlorure d'or dans les deux tubes laveurs et le tube en U.	1°. Or métallique dans les trois courbures du premier tube laveur, et présence d'acide sulfurique. 2°. Point de réduction dans le second tube laveur, ni dans le tube en U.

D'où l'on doit conclure la supériorité du chlorure d'or pour arrêter au moins (avec une approximation très-grande) la totalité du gaz sulfhydrique produit en proportions considérables ou excessivement faibles.

Deuxième série d'observations.

On sait aujourd'hui, d'après l'observation de M. Dumas, que l'hydrogène sec décompose l'acide sulfurique à 1 atome d'eau vers la température de + 20 degrés centigrades. J'ai cru devoir entreprendre quelques expériences dans le but, 1° de connaître la limite de l'erreur que cette réaction pouvait introduire dans les résultats de M. Dumas sur la composition de l'eau par synthèse ; 2° de savoir à quel état d'hydratation il faudrait amener l'acide sulfurique pour que

l'hydrogène cessât d'agir sur le composé; 3° de fixer mon opinion sur le réactif le plus approprié à la condensation des quantités très-faibles d'acide sulfureux produit par 33 litres d'hydrogène desséché au moyen de l'acide sulfurique pur.

Ici, l'hydrogène a été nécessairement préparé avec de l'acide sulfurique purifié au soufre et au chlore.

L'appareil devient plus compliqué; il se compose du vase à dégager l'hydrogène; d'un tube laveur chargé de chlorure d'or; d'un tube laveur contenant de l'eau de baryte; de deux tubes en U remplis de chlorure de calcium en très-petits fragments et récemment calciné; de deux autres tubes pleins de pierre ponce humectée d'acide sulfurique purifié par le soufre et le chlore. Chaque tube à dessiccation avait 1 mètre de développement. Viennent enfin deux nouveaux tubes laveurs chargés successivement d'azotate acide de baryte ou d'azotate d'argent ou de chlorure d'or, lesquels sont suivis constamment d'un petit tube en U contenant des menus fragments de porcelaine mouillés de chlorure d'or, employé comme témoin.

TABLEAU N° II.

Ponce imprégnée d'acide $SO^3 H^2O$. Durée de chaque expérience, 36 heures ; température = 15 degrés centigr.

QUANTITÉ de métal employé.	VOLUME du gaz produit.	RÉACTIFS EMPLOYÉS.	OBSERVATIONS.
100 gramm. de zinc.	33 litr. environ d'hydrogène.	Azotate ac. de baryte dans les tubes laveurs qui suivent l'acide sulfurique. Chlorure d'or dans le tube en U.	Aucune réaction apparente dans les tubes laveurs qui suivent l'acide. Réduction manifeste du chlorure d'or dans le tube en U.
100 gramm. de zinc.	33 litr. environ d'hydrogène.	Azotate d'argent dans les deux tubes laveurs qui suivent l'acide sulfurique. Chlorure dans le tube en U.	Réduct. d'argent dans toutes les courbures des tubes laveurs qui suivent l'acide sulfurique. Réduction du chlorure dans le tube en U.
100 gramm. de zinc.	33 litr. environ d'hydrogène.	Chlorure d'or dans les deux tubes laveurs qui suivent l'ac. sulfurique et celui en U.	Or réduit dans le premier tube laveur qui suit l'acide sulfurique. Rien dans les autres. Sulfate de baryte obtenu 0gr,026 = ac. sulfureux 0,0071.
Ponce imprégnée d'acide $SO^3 2H^2 O$. 100 gramm. de zinc.	33 litr. environ d'hydrogène.	Chlorure d'or dans les deux tubes laveurs qui suivent l'ac. sulfurique et celui en U.	Réduction d'or très-sensible encore dans le premier tube laveur qui suit l'acide sulfurique ; rien dans les autres.
Ponce imprégnée d'acide $SO^3 3H^2 O$. 100 gramm. de zinc.	33 litr. environ d'hydrogène.	Chlorure d'or dans les deux tubes laveurs qui suivent l'ac. sulfurique et celui en U.	Traces infiniment légères d'or réduit dans le premier tube laveur qui suit l'acide sulfurique ; rien dans les autres.

De cette deuxième série d'expériences on peut tirer les conclusions suivantes :

1°. Le chlorure d'or l'emporte en efficacité sur l'azotate acide de baryte et l'azotate d'argent pour condenser de très-faibles quantités de gaz sulfureux mélangé à de l'hydrogène ;

2°. Les acides sulfuriques à 1, 2, 3 proportions d'eau sont encore décomposés par l'hydrogène, mais plus difficilement à mesure qu'ils sont plus hydratés ;

3°. La proportion d'acide sulfureux dosée précédemment sous forme de sulfate de baryte explique assez bien des écarts très-légers qu'on observe dans les nombres par lesquels M. Dumas a représenté l'oxygène consommé dans le tableau de la synthèse de l'eau, t. XIV, page 543 des *Comptes rendus de l'Académie*.

Prenons, en effet, tous les nombres inscrits dans la colonne de l'oxygène consommé, puis tous ceux de la colonne intitulée : *Eau obtenue ;* retranchons séparément les premiers des seconds qui leur correspondent ; nous aurons les quantités respectives d'oxygène et d'hydrogène utilisés expérimentalement pour former de l'eau.

Maintenant si, pour exprimer en nombres entiers le rapport de l'oxygène à l'hydrogène, on représente l'hydrogène par 1000, on trouve les nombres suivants pour toutes les expériences où M. Dumas a effectué la dessiccation du gaz hydrogène au moyen de l'acide sulfurique.

7996
8007
8012
7957
7956
7971
7997
7951
7934
7961

C'est-à-dire 7974 comme moyenne d'oxygène pour 1000 d'hydrogène.

Mais, d'après notre expérience, l'hydrogène fourni par 100 grammes de zinc ayant produit 0,0071 d'acide sulfureux aux dépens de l'acide sulfurique, 414 de zinc permettront d'en recueillir 0,029.

Or, ces 0,029 d'acide sulfureux arrivant au rouge sur du cuivre réduit y déposeront tout leur soufre et leur oxygène, et cette surcharge occasionnera un déficit semblable dans le chiffre de l'oxygène consommé qu'on aura déduit par différence de poids entre le tube à oxyde de cuivre avant et après la réduction.

Ainsi donc, sur 112,5 d'eau recueillie, au lieu de trouver 100 d'oxygène, l'expérience n'accusera en fait que $100 - 0,029 = 99,971$ d'oxygène consommé pour composer de l'eau avec les 12,529 complément en hydrogène.

Ceci posé, j'observe que les quantités 99,971 et 12,529 sont précisément dans le rapport de 7979 à 1000, lequel se confond évidemment avec celui que j'ai fait ressortir plus haut des résultats de M. Dumas; sous ce point de vue, on peut donc avancer avec raison que le sens de la correction adoptée par M. Dumas, pour exprimer la composition de l'eau par le rapport de 8000 à 1000, se trouve légitimé.

Troisième série d'observations.

On se propose maintenant de décider :

1°. Si des acides arsénieux ou arsénique, introduits en quantité connue dans le vase à dégager l'hydrogène, pourraient céder complétement leur arsenic à ce gaz par l'intervention de l'acide sulfurique et du zinc;

2°. Si l'hydrogène arséniqué, ainsi produit, serait décomposé en totalité par le chlorure d'or en dissolution.

Par une expérience consignée à dessein dans mon Mémoire sur la détermination du nombre proportionnel du zinc (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VII, p. 201), j'avais déjà fait pressentir tous les avantages de l'hydrogène sulfuré pour convertir l'acide arsénieux en sulfure d'arsenic composé, doué d'une rare insolubilité dans l'eau; en vertu de cette propriété, je vais prouver que l'on peut, sous cette forme, déceler des quantités impondérables

d'acide arsénieux, tout aussi bien qu'avec le chlorure d'or et mieux qu'avec l'appareil de Marsh.

Première expérience.

$0^{gr},324$ d'acide arsénieux vitreux sublimé, puis dissous dans l'eau distillée à la faveur de l'acide chlorhydrique, ont été soumis à un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à saturation, après quoi l'on a chassé immédiatement, par ébullition, tout l'acide sulfhydrique en excès; laissant alors déposer, puis continuant les lavages à l'eau chaude et par décantation jusqu'à ce que l'azotate d'argent n'accuse plus d'acide chlorhydrique dans les liqueurs, on a desséché à 100 degrés jusqu'à deux pesées successives constantes et l'on a recueilli 0,402 de sulfure d'arsenic.

La première eau de lavage, évaporée à siccité, n'a laissé aucun résidu.

D'autre part, $0^{gr},336$ de ce sulfure, attaqués à 30 degrés dans un ballon à long col, par de l'eau régale, m'ont fourni,

en soufre pur, directement.	0,031
en sulfate de baryte, 0,725, ce qui donne soufre. .	0,100
Total du soufre dans le sulfure.	0,131
d'où, arsenic par différence	0,205

Or,

$$\underset{\text{Sulfure.}}{0,336} : \underset{\text{Sulfure.}}{0,402} :: \underset{\text{Arsenic.}}{0,205} : \underset{\text{Arsenic.}}{x = 0,245};$$

d'autre part,

$$\underset{Ar^2O^3}{1240,77} : \underset{Ar^2}{940,77} :: \underset{\text{Ac. arsén.}}{0,324} : \underset{\text{Arsenic.}}{x = 0,245.}$$

Donc l'analyse du sulfure arsénieux et sa composition ne laissent plus rien à désirer. Qu'on n'aille pas se figurer que cette analyse est une opération facile, aussi bien qu'expéditive; il m'a fallu six jours pour la terminer heureusement. J'ajouterai que si l'on négligeait la précaution d'acidifier fortement la dissolution, on s'exposerait à obtenir des oxysulfures d'arsenic, d'où l'analyse ne saurait tirer une conclusion positive.

TABLEAU N° III.

L'appareil se compose uniquement de deux tubes laveurs remplis de chlorure d'or et du vase à dégager l'hydrogène. Durée de chaque expérience, 36 heures.

QUANTITÉ de métal employé.	VOLUME du gaz produit.	RÉACTIF EMPLOYÉ.	OBSERVATIONS.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans les deux tubes laveurs. — On a introduit dans la carafe une dissolut. contenant 0g,113 d'acide arsénieux.	Réduction dans les trois courbures du premier tube laveur, rien dans le deuxième tube. Pas de traces d'arsenic dans la solution de sulfate de zinc ni dans le dépôt de plomb, carbone et fer, laissé par le zinc employé; acide arsénieux dans le chlorure d'or.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans les deux tubes laveurs. — On a introduit dans la carafe 2 cent. cub. d'une dissolut. renfermant $\frac{1}{10}$ de millig. par centim. cub. d'acide arsénieux, ces 2 dix-milligr. étant répandus dans 700 cent. cub. d'eau acide contenue dans la carafe.	Réduction dans la première courbure du premier tube laveur; rien dans le second tube. Acide arsénieux extrait de la dissolution à l'état de sulfure en quantité appréciable, mais non pondérable.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans les deux tubes laveurs. — On a introduit dans la carafe une dissolut. renfermant 0g,001.	Réduction dans les deux courbures seulement du premier tube laveur. Sulfure d'arsenic recueilli, 0gr,0012.

Ces résultats sont nets et nous démontrent d'une manière positive que le procédé d'investigation de l'arsenic, avec le

secours de l'appareil à hydrogène et du chlorure d'or, présente plus d'exactitude que celui proposé par la Commission académique.

Le premier accuse en effet des $\frac{1}{10000000}$.

Le second ne répond que des $\frac{1}{200000}$ (conclusions [1] du Rapport académique). De plus, l'appareil à chlorure d'or s'applique également bien au dosage de l'arsenic en quantité notable ou à la caractérisation d'infiniment petites parcelles de ce corps.

Voici, du reste, une épreuve d'une grande simplicité, qui lève tous les doutes sur ce point.

Après avoir monté un appareil de Marsh avec les dispositions indiquées par Berzelius et Liebig, et les modifications apportées par Kœppelin et Zampmann, appareil auquel la Commission académique donne la préférence, je l'ai fait fonctionner en introduisant dans le flacon une liqueur arsenicale au $\frac{2}{6000000}$ (Expér. VI du Rapport académique). (On se rappelle que dans ce cas M. Regnault n'avait pas obtenu de taches.) Puis au moyen d'un caoutchouc j'ai mis en communication l'extrémité postérieure du tube horizontal avec un tube laveur chargé de chlorure d'or en dissolution; en peu d'instants j'ai vu se former d'abord des taches brunes sur toute la surface intérieure de la première boule, puis un dépôt brun qui ne tarda pas à se réduire en poussière d'or métallique. Jusque-là j'ai dû suspendre tout jugement; mais cette solution, soumise à certaines réactions que j'indiquerai bientôt, m'a fourni du sulfure arsénieux en quantité suffisante pour signaler l'existence de l'arsenic dans ce composé; dès lors plus d'hésitation sur la sensibilité de l'appareil au chlorure d'or.

A l'occasion d'un procès plus célèbre par les débats scientifiques dont il a été l'objet, et les travaux de chimie qui en étaient les conséquences, je dirai que l'on s'est peut-être exagéré la dissémination de l'arsenic à la surface du globe.

La chimie nous enseigne en effet que l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine se ressemblent à beaucoup d'égards et par leurs combinaisons avec l'hydrogène et par celles qu'ils sont capables de produire avec l'oxygène.

La minéralogie, interrogée à son tour, nous répond par l'analyse que souvent les phosphates sont mélangés d'arséniates, et réciproquement; mais les craintes qui déjà peuvent naître d'assertions aussi positives ne tarderont pas à se dissiper, si l'on ajoute que, dans la nature, toutes les espèces minérales dont le genre phosphate se compose n'ont été rencontrées jusqu'ici que dans des roches de cristallisation, dans les gîtes métallifères et dans quelques dépôts de sédiment. Une seule variété de phosphate de chaux constitue dans l'Estramadure des collines entières qui sont exploitées comme pierre à bâtir.

Quant aux combinaisons d'arsenic, dont on connaît cinq genres minéralogiques, elles appartiennent toutes aux gîtes métallifères.

Ainsi donc, la végétation naturelle ou par culture ne saurait emprunter au sol rien des composés minéraux que je viens de signaler, puisqu'elle n'a d'accès dans aucun de ces gisements.

Cependant la question d'arsenic normal n'en demeure pas moins compliquée quand on porte ses regards autour des usines, des fabriques et des grandes villes; quand on considère, d'une part, la destination des boues comme engrais, de l'autre, la dispersion annuelle des combinaisons arsenicales entraînées par des cours d'eau et qui ont servi à la fabrication des toiles ou des papiers peints, ou qui proviennent du grillage des minerais en exploitation soit pour l'arsenic, soit pour le métal qui lui était combiné. Pour ne rien omettre, disons aussi que dans certaines contrées du nord de la France, les cultivateurs sont dans l'habitude d'imprégner d'une dissolution d'acide arsénieux les céréales employées à la germination.

Indépendamment de ces faits, si l'on envisage l'équilibre qui préside à l'alimentation réciproque des végétaux et des animaux, si l'on réfléchit au mode d'accroissement des os, à leur vascularité, à l'accumulation progressive des sels terreux qui viennent combler et consolider, à la manière d'un ciment, la trame organique de ces os; si enfin l'on tient compte de l'insolubilité des arsénites, arséniates et phosphates dans les alcalis, ainsi que de leur solubilité dans les acides, on comprendra que les chimistes aient pu se demander, sans sortir de la logique des faits : Pourquoi la composition des os de l'homme admet-elle toujours des phosphates et carbonates terreux et jamais des arséniates ou arsénites en quantité très-faible?

Toutes ces réflexions reposent sur l'observation des faits, et cependant la conclusion à l'existence de l'arsenic dans le corps de l'homme à l'état normal ou dans celui des herbivores dont il se nourrit, s'est trouvée jusqu'ici démentie par les expériences de la Commission académique, par celles de MM. Flandin et Danger, et par celles dont je vais bientôt rendre compte. Une seule explication se présente pour concilier les résultats d'expériences positives sur la non-existence de l'arsenic normal, et les arguments non moins positifs que je viens d'invoquer en faveur de l'introduction possible de quelques matières arsenicales dans le corps de l'homme; cette interprétation je la tire des observations relatéees aux paragraphes 34, 35, 36, pages 18 et 19 du Mémoire de MM. Danger et Flandin.

Ainsi, je considère aujourd'hui l'introduction accidentelle dans le corps de l'homme, de combinaisons arsenicales par voie d'alimentation, comme un fait plus que vraisemblable, et de plus, comme ces messieurs, je pense que, si les quantités du poison sont trop faibles pour faire naître des symptômes d'empoisonnement ou même de très-légères souffrances, ce poison, au lieu d'être absorbé, passera simplement dans les excréments.

Je conclus donc aussi à l'absence de l'arsenic dans la chair et les os de bœuf ou de mouton sur lesquels j'ai expérimenté.

Malgré cela, je dois l'avouer, je ne me rends pas compte, pour les os, de la présence des phosphates à l'exclusion constante des arséniates et arsénites.

Je ne désespère pas néanmoins d'éclaircir ce point de la question.

Tous les procédés imaginés depuis quelque temps pour mettre en évidence l'arsenic absorbé dans les cas d'empoisonnement présentent l'inconvénient fort grave de laisser perdre une fraction de ce corps.

Je veux parler des procédés : de carburation de Rapp modifié, de carbonisation par l'acide azotique de M. Orfila, d'incinération de MM. Danger et Flandin, de carbonisation de MM. Danger et Flandin, par l'acide sulfurique et l'eau régale.

C'est que, dans toutes ces manipulations, jamais on ne s'est mis en mesure d'éviter complétement cette difficulté, savoir, que l'ébullition d'un liquide favorise toujours la vaporisation d'un autre liquide ou d'un solide tenus en suspension ou dissolution dans le premier, lors même que leur point d'ébullition ou de sublimation surpasse de quelques degrés celui du premier dissolvant.

Les épreuves comparatives auxquelles MM. Danger et Flandin viennent de soumettre les divers procédés de carbonisation les plus recommandés ont mis hors de doute l'imperfection de ces méthodes, y compris celle qui leur est propre. Aussi les membres de la Commission chargée d'examiner leur travail ont-ils conseillé de faire la carbonisation en vase clos, c'est-à-dire dans une cornue munie de son récipient.

MM. les Commissaires ont senti en effet qu'il était de première importance en cour d'assises de recueillir tout le poison, bien que l'on n'ait jamais reconnu l'utilité d'en déterminer la quantité.

Si même il était question de constater l'identité de deux portions d'une poudre empoisonnée, je crois que les quantités variables d'arsenic, retirées de part et d'autre, ne seraient pas une preuve de la dissemblance de ces poudres, car les criminels n'entrevoient pas habituellement la nécessité de préparer un mélange arsenical avec toutes les règles de l'art.

Je dois signaler aussi M. Persoz, qui a publié dans les *Annales de Chimie* quelques observations sur l'emploi de deux procédés propres à déceler et isoler l'arsenic dans les matières organiques ou inorganiques qui en contiennent.

Ces deux manières d'opérer lui ont paru jouir de quelques avantages sur celles qu'on avait jusqu'alors appliquées à ce genre d'analyse; aussi a-t-il livré ses expériences à l'impression.

Évidemment, il y aurait inconvenance de ma part à mettre en discussion la valeur de ces deux méthodes, car des procédés spécialement applicables à la recherche de l'arsenic dans le cas d'empoisonnement, et présentés comme nouveaux, doivent l'emporter, au moins sur tous les autres travaux du même genre, par trois qualités inséparables dans les sciences d'observations : la simplicité dans les opérations, la célérité dans l'exécution, et l'exactitude dans les résultats.

Or, le procédé de l'acide sulfureux, de l'aveu de M. Persoz, entraîne à des opérations qui laissent quelque chose à désirer sous le rapport de la promptitude et de la facilité d'exécution : ce sont ses expressions.

D'autre part, le procédé du sel ammoniac, presque aussi détourné, aussi compliqué que le précédent, n'a pas encore été suffisamment étudié, ainsi que le donne encore à penser M. Persoz.

Enfin, les résultats numériques, si indispensables pour juger de l'importance d'une méthode d'analyse, manquent totalement dans son Mémoire, de sorte qu'il m'a paru tout naturel de considérer cette Note comme l'annonce d'un travail et d'attendre qu'on ait formulé ses convictions d'une

manière nette et précise, pour discuter sur les expériences, s'il y avait lieu, dans l'intérêt de la science.

Le procédé que j'ai l'honneur de proposer à l'Académie se résume théoriquement en quelques mots : « Détruire l'a-
» grégation des matières animales, les convertir en un
» produit presque insoluble et d'un lavage aussi facile que
» le sable; rendre, au contraire, soluble tout le poison,
» toutes les matières salines qu'elles renferment, et sou-
» mettre cette solution à l'action de l'hydrogène naissant.»

Quant à l'exécution, elle est à la fois prompte et facile.

Si l'on opère sur de la fibre musculaire récente ou des viscères, on commence par les découper et les broyer à sec dans un mortier de marbre. Si l'on expérimente sur des intestins non décomposés, on les coupe également en menus morceaux, puis on les broie encore à sec dans un mortier de marbre, mais avec du sable purifié à l'acide chlorhydrique et calciné. Cette précaution devient superflue, évidemment, à l'égard de la matière des fécès ou des vomissements.

La désagrégation terminée, on délaye avec l'eau de manière à faire du tout un demi-litre, si l'on a pris 100 grammes de matière animale; on soumet ce mélange à l'action d'un courant de chlore prolongé à froid, jusqu'à ce que toute la matière animale en suspension ait acquis la blancheur du caséum.

Alors, en bouchant le ballon, on laisse réagir jusqu'au lendemain, puis on jette sur un linge fin, lavé à l'eau distillée aiguisée d'acide chlorhydrique.

La solution limpide et incolore doit être ensuite jaugée et portée à l'ébullition pour chasser l'excès de chlore, et enfin introduite avec 80 grammes de zinc dans un appareil composé d'un tube en S par lequel on verse de l'acide sulfurique; d'un tube courbé à un angle rempli, dans sa branche horizontale, d'amiante calcinée, avec l'acide sulfurique; d'un appareil laveur à moitié rempli de chlorure d'or, représentant $0^{gr},5$ d'or environ.

Reste donc à mettre en liberté l'arsenic fixé par le chlorure d'or pur et à le reconnaître s'il y en a des traces, ou bien à le doser s'il y existe en quantité notable.

Dans les deux cas la marche est la même. A cet effet, il faut réduire l'or du chlorure excédant par l'acide sulfureux, chasser par ébullition l'excès de ce gaz, filtrer et laver le filtre, puis soumettre la dissolution à un courant d'hydrogène sulfuré, laver par décantation à l'eau chaude le sulfure d'arsenic et le dessécher à 100 degrés; reste à faire subir à ce sulfure d'arsenic toutes les épreuves accoutumées, c'est-à-dire à le convertir en arsenic, acide arsénieux et arséniate d'argent.

Lorsqu'on se propose de rechercher l'arsenic dans les os d'animaux, il faut, si les os sont volumineux, les réduire en râpure, comme cela se pratique pour la corne de cerf, renfermer les débris dans un linge, en faire un nouet et le suspendre dans l'eau légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, afin d'enlever tous les sels minéraux qu'ils recèlent et de toucher le moins possible à la matière tendineuse. La solution qui en provient est ensuite essayée dans l'appareil, comme on vient de le dire, mais en faisant usage d'acide chlorhydrique pur pour dégager l'hydrogène, *et non* pas d'acide sulfurique; sans cette mesure, un abondant précipité de sulfate de chaux prendrait naissance, et l'action de l'acide sulfurique sur le zinc ne pourrait plus se continuer.

Enfin le résidu gélatineux retenu par le linge, étant broyé dans un mortier, puis délayé dans de l'eau, n'a plus qu'à subir le traitement recommandé pour la fibre musculaire en partant de l'action du chlore.

Voici maintenant le tableau des expériences faites avec la chair musculaire des os de bœuf et de mouton.

TABLEAU N° IV. *Durée de chaque expérience,* 36 *heures.*

QUANTITÉ de métal employé.	VOLUME de gaz produit.	RÉACTIFS EMPLOYÉS.	OBSERVATIONS.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans deux tubes laveurs.	Pour 125 gram. de foie. Pour 125 gram. de cœur. Pour 125 gr. de chair musculaire, très-large réduction dans la première boule, mais point d'acide arsénieux dans le chlorure d'or.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans deux tubes laveurs.	Pour 500 grammes d'os de bœuf. Trace d'or, point d'acide arsénieux dans le chlorure d'or.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans deux tubes laveurs.	Avec la matière gélatineuse des os précédents. Même réaction.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans deux tubes laveurs.	Avec 125 grammes de chair de mouton. Même résultat.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans deux tubes laveurs.	Avec 100 grammes d'os de mouton. Même résultat.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans deux tubes laveurs.	Avec la gélatine des os précédents. Même résultat.
80 gramm. de zinc.	26l.,4 d'hydrogène.	Chlorure d'or dans deux tubes laveurs.	Avec les 100 gr. de chair de bœuf et 6 gouttes d'une solution d'acide arsénieux à un dixième de milligramme par centim. cube. Réduction très-manifeste dans la première boule; acide arsénieux dans le chlorure d'or. Point d'arsenic dans le tube à gaz horizontal revêtu de clinquant et placé en avant du tube laveur à chlorure d'or.

Attendu la sensibilité du chlorure d'or et de l'acide sulfhydrique démontrée précédemment, on peut affirmer, 1° qu'il n'y avait point d'arsenic dans les solutions salines retirées des parties molles ou des os de bœuf et de mouton; 2° que le peu de matière animale qui fait toujours partie de ces dissolutions n'empêche aucunement des quantités très-faibles d'hydrogène arséniqué de se produire.

Conclusions générales.

Toutes les considérations dans lesquelles je viens d'entrer établissent donc d'une manière claire et positive les avantages de la méthode d'analyse que je propose pour la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement ou d'analyse quantitative. Ainsi, au lieu d'une carbonisation par l'acide sulfurique, d'une dessiccation de la matière charbonneuse et d'une attaque à siccité par l'eau régale, opérations désagréables, je fais usage d'un courant de chlore, et j'opère avec des liqueurs jaugées. Voilà pour la première partie de l'expérience. Quant à la seconde,

1°. J'évite avec un tube en S la perte notable d'hydrogène arséniqué qui se fait par le tube droit destiné à l'introduction de l'acide, fût-il effilé, puis recourbé;

2°. Je recueille, au moyen du chlorure d'or, des *infiniment petits*;

3°. J'évite les pertes notables de ce gaz auxquelles nous expose l'appareil recommandé par la Commission académique, quand on se borne à l'unique emploi du tube effilé recouvert de clinquant.

Je ne reproduirai pas ici la longue suite d'expériences analogues exécutées pour recueillir l'hydrogène antimonié dans le chlorure d'or. Toutes les opérations dirigées de la même façon que pour l'hydrogène arséniqué ont été suivies de résultats aussi précis.

Il en a été de même pour l'hydrogène phosphoré, car des masses d'hydrogène humide circulant à travers un petit tube contenant 1 centigramme de phosphure de barium

pulvérulent ont abandonné tout leur hydrogène phosphoré dans la première courbure du tube laveur.

Mais de ce que l'hydrogène antimonié peut être condensé par le chlorure d'or tout comme l'hydrogène arséniqué, il n'en faudrait pas conclure que la méthode pour découvrir l'arsenic dans les matières organiques serait applicable à l'antimoine. Nullement. Toute combinaison antimoniale, rendue soluble de manière à ne point se troubler par l'eau, n'abandonne qu'une fraction de l'antimoine sous forme d'hydrogène antimonié; l'autre se précipite. Cette difficulté prise en considération, il ne faudrait donc jamais doser l'antimoine d'une combinaison au moyen du zinc et de l'acide sulfurique étendu, et jamais non plus employer l'appareil à hydrogène pour extraire l'antimoine d'une matière organique empoisonnée par ce corps.

Puisque le chlorure d'or exerce une action décomposante si prompte et si exacte à l'égard d'infiniment petites proportions de gaz sulfureux, sulfhydrique, et des hydrogènes arséniqué, antimonié, phosphoré, je ne crois pas m'écarter de la vérité en disant que ce réactif jouirait encore de la même puissance de condensation, à l'égard de ces mêmes composés mélangés, en proportion beaucoup plus grande, à d'autres gaz compatibles.

Je ne dois pas craindre non plus d'avancer que ce réactif et le tube laveur dont je me suis servi le premier rendront des services réels à la science dans l'analyse des gaz, dans leur purification, et surtout dans les recherches délicates sur l'atmosphère des enceintes viciées par des assemblées nombreuses.

EXAMEN DE LA RÉSINE COWDIE DU PIN;

PAR M. ROBERT THOMPSON.

La résine Cowdie est connue depuis quelques années des botanistes qui se sont occupés de la végétation de la Nouvelle-Zélande.

M. Robert Brown possède un grand et bel échantillon de cette substance; mais elle ne paraît pas avoir encore attiré l'attention des chimistes. J'ai étudié, il y a quelques années, ses caractères extérieurs sur un échantillon qui existait dans la collection chimique de notre collége; mais ce n'est que le printemps dernier que je me suis attaché à ces recherches en examinant de très-beaux échantillons appartenant au D[r] Ernst Dieffenbach, naturaliste de la Compagnie de la Nouvelle-Zélande.

M. Robert Brown m'a appris que cette résine provient du *Dammara australis*, arbre qui appartient à l'ordre naturel des *conifères* et à la division des *abiétinées*. La résine est connue sous le nom de *Cowdie*, et l'arbre dont elle découle, sous celui de pin Cowdie. Il y a un bel échantillon de ce pin dans le jardin botanique de Glasgow, et j'y ai remarqué des traces distinctes d'exsudation résineuse. On voit aussi dans ce jardin un individu du *Dammara orientalis*, arbre dont provient, sans doute, la résine Dammara, décrite par les anciens chimistes. J'ai également observé sur les tiges de cette espèce des marques positives de la présence d'une résine. La résine Cowdie se trouve en grandes masses, au moins de la grosseur du poing, et souvent beaucoup plus grosse. Elle est transparente quand elle est récemment enlevée; mais, lorsqu'elle arrive de la Nouvelle-Zélande, elle est en général légèrement opaline, caractère qui provient, sans doute, de l'eau qu'elle renferme. La résine est d'une couleur d'ambre claire; elle fond aisément, et elle exhale alors une odeur résineuse ou de térébenthine. Une petite portion de cette résine se dissout dans l'alcool faible; mais la plus grande portion est insoluble. La dissolution dans l'alcool dégage une odeur de térébenthine. Cette résine, lorsqu'on l'agite dans de l'alcool chaud, forme un beau vernis. On obtient un produit semblable, et qui pourrait servir pour les arts, lorsqu'on la traite avec l'huile de térébenthine; l'acide sulfurique la dissout, et, en ajoutant de l'eau à la dissolution, la résine se précipite en flocons.

On divise, d'après leurs caractères, les résines en deux classes: les résines acides et les résines neutres. La résine Cowdie renferme des produits qui appartiennent à ces deux classes. Lorsqu'on la fait bouillir dans l'alcool ordinaire, une portion de la résine se dissout, et il reste une résine blanche qui est insoluble dans l'alcool faible, mais qui forme, avec de l'alcool absolu, un beau vernis transparent. La portion de la résine qui se dissout dans l'alcool faible possède toutes les qualités d'un acide; elle forme des sels avec les oxydes métalliques, et n'est pas précipitée par l'ammoniaque; le précipité qui se forme en ajoutant de l'eau à la dissolution alcoolique est tout à fait soluble dans l'ammoniaque.

La dissolution alcoolique de la portion acide de la résine rougit

le tournesol. Je propose de l'appeler *acide dammarique*, et de nommer le résidu ou résine blanche *Dammarane*, pour le distinguer du Dammarin de Lecanu et de Brandes.

Résine entière.

La résine entière, avant l'action d'aucun réactif chimique, fut pulvérisée et séchée à 100 degrés, et offrit dans deux analyses les résultats suivants :

I. 9^{gr},435 donnent 25,71 CO_2 et 8,73 HO;
II. 5 ,69 15,565 CO_2;

où nous trouvons

	I.	II.	Moyenne.
Carbone.....	74,30	74,60	74,45
Hydrogène...	10,28		10,28
Oxygène.....	15,42		15,27
	100,00		100,00

Pour déterminer si la résine était suffisamment sèche, on en fit fondre une portion, qui fut ensuite exposée pendant quelque temps à une température de 176 degrés. Voici les résultats de deux analyses :

I. 6^{gr},97 donnent 19,30 CO et 6,18 HO;
II. 7 ,96 6,93 HO;

ce qui équivaut à

	I.	II.	Moyenne.
Carbone.....	75,46		75,46
Hydrogène...	9,85	9,67	9,76
Oxygène.....	14,69	"	14,78
	100,00		100,00

D'où nous pouvons déduire la composition suivante :

	Calcul.	Expérience.
40 at. de carbone......	75,23	75,46
31 at. d'hydrogène......	9,73	9,76
6 at. d'oxygène.......	15,04	14,78
	100,00	100,00

La correspondance des résultats relativement à l'hydrogène doit nous porter à adopter avec quelque confiance la formule suivante, comme représentant la composition de la résine Cowdie :

$$C_{40}H_{31}O_6;$$

et, en adoptant une manière de voir analogue à celle de Liebig,

relativement à la composition des résines de térébenthine, nous pouvons prendre comme base de la résine

$$C_{40}H_{30}\frac{H}{H},$$

qui devient, par la substitution d'un atome d'oxygène contre un d'hydrogène, et l'addition d'une autre quantité d'oxygène,

$$C_{40}H_{30}\frac{H}{O}+O_6.$$

Acide dammarique hydraté. — On fit bouillir la résine dans des portions successives d'alcool, jusqu'à ce qu'elle cessât de perdre de sa substance : la dissolution fut alors précipitée par l'eau. La résine précipitée fut lavée et séchée à 100 degrés, mais non fondue.

6gr,9 donnent, lorsqu'ils sont brûlés avec l'oxyde de cuivre, 18,39 CO_2 et 5,78 HO.

La composition de l'acide hydraté est donc :

	Expérience.	Calcul.	Atomes.
Carbone......	72,69	73,39	40
Hydrogène ...	9,31	9,47	31
Oxygène......	18,00	17,14	7
	100,00	100,00	

ce qui approche de la formule

$$C_{40}H_{31}O_7.$$

Si l'on laisse la dissolution alcoolique s'évaporer spontanément, la résine se dépose sous la forme de grains cristallisés.

Acide dammarique anhydre. — Pour en déterminer le poids atomique, on mélangea une dissolution alcoolique bouillante d'acide dammarique avec une dissolution alcoolique de nitrate d'argent, à laquelle on avait ajouté un peu d'ammoniaque caustique; on analysa le sel d'argent, après qu'il eut été lavé et séché.

4gr,26 donnèrent, par l'ignition, 0,58 d'argent, soit 0,622 d'oxyde d'argent. Ce qui fait

Oxyde d'argent.......	14,60	14,75	1 atome.
Acide dammarique...	85,40	86,27	2 atomes.
	100,00	101,02	

Pour déterminer la composition de l'acide anhydre, on analysa le sel d'argent.

6gr,62 donnèrent, étant brûlés avec l'oxyde de cuivre, 15,73 CO_2 et 5,39 HO.

La composition du sel d'argent est, par conséquent,

Carbone.........	64,78	65,45
Hydrogène.......	9,01	9,11
Oxygène.........	11,61	11,72
Oxyde d'argent...	14,30	14,75
	100,00	101,00

et celle de l'acide anhydre est :

	Expérience.
Carbone.. .	75,85
Hydrogène..	10,56
Oxygène....	13,59
	100,00

Ainsi la formule de l'acide anhydre correspond à

$$C_{45}\,H_{36}\,O_{6},$$

et celle du sel d'argent devient :

Bidammarate d'argent $2(C_{45}\,H_{36}\,O_{6}) + AgO$;

avec une légère correction, ces résultats deviendraient

Carbone........	40	75,47
Hydrogène......	30	9,43
Oxygène........	6	15,09

La différence entre les acides hydraté et anhydre serait alors de 1 atome d'eau :

Acide hydraté...	$C_{40}\ H_{31}\ O_{7}$
Acide anhydre...	$C_{40}\ H_{30}\ O_{6}$
	H O

Dammarane.

Je donne ce nom à la substance qui reste après la séparation de l'acide dammarique ; c'est une belle résine blanche et cassante, qui paraît insoluble dans l'alcool faible, mais qui forme, avec l'alcool pur ou avec l'huile de térébenthine, un beau vernis incolore. Cette substance est identique par sa composition avec la résine. Séchée à 100 degrés, sa composition est la suivante :

74 gr., brûlés avec l'oxyde de cuivre, donnèrent 20,36 CO_2 et 6,4 HO ; ce qui équivaut à :

Carbone.......	75,02
Hydrogène.....	9,60
Oxygène.......	15,38
	100,00

résultat qui se rapproche beaucoup de

$$C_{40}\ H_{31}\ O_{6}.$$

En exposant cette substance à une chaleur continue, elle ab-

sorbe l'oxygène, et sa composition change, comme on le voit par les analyses suivantes :

I. 6^{gr},57 donnèrent 16,75 CO_2 et 5,7 HO,
II. 7 ,64 donnèrent 20,33 CO_2 et 6,7 HO.

	I.	II.
Carbone	72,56	69,25
Hydrogène...	9,74	10,32
Oxygène	17,70	20,43
	100,00	100,00

Le premier échantillon fut séché à 150 degrés durant trois jours; le second, à 175 durant quatre jours.

L'influence de la température pourrait, par conséquent, expliquer, jusqu'à un certain point, la formation plus rapide de la résine dans les huiles de térébenthine dans les pays chauds, et la solidité plus complète que les résines acquièrent dans les latitudes tempérées.

Dammarol.

Lorsque la résine de dammara est exposée à une chaleur soigneusement réglée, elle fond, et il s'en élève une vapeur épaisse qui se condense sous forme d'une huile couleur d'ambre, qui nage à la surface de l'eau. Lorsqu'elle est traitée de cette manière, la résine se résout en eau et en une huile qu'on peut appeler *dammarol*. En chauffant le produit à 150 degrés, l'eau se dissipe et l'huile reste. Elle bout à une température plus élevée que l'eau. Après la rectification, 5^{gr},98, brûlés avec l'oxyde de cuivre, donnèrent

18^{gr},03 CO_2 et 6^{gr},02 HO ;

ce qui donne, pour la composition du dammarol,

Carbone.......	82,22
Hydrogène.....	11,14
Oxygène.......	6,64
	100,00

Ce qui se rapproche de

$$C_{40}\ H_{31}\ O_3,$$

et, en le comparant avec le dammarane, on a :

Dammarane....	$C_{40}\ H_{34}\ O_6$
Dammarol......	$C_{40}\ H_{31}\ O_3$
	$H_3\ \ O_3 = 3\,HO.$

Dammarone.

Lorsque la résine de dammara est mise en poudre fine avec cinq ou six fois son poids de chaux vive, et qu'on distille ces poudres

réunies à la chaleur d'une lampe à esprit-de-vin, soit dans un tube, soit dans un plus grand vase, si la quantité sur laquelle on expérimente est considérable, il s'en élève de suite une fumée dense et blanche qui se condense dans le récipient, d'abord sous la forme d'eau douée d'une odeur éthérée et qui constitue graduellement une huile épaisse couleur d'ambre qui flotte sur la surface de l'eau. Par la continuation de la chaleur, l'eau disparaît bientôt et il reste une huile foncée qu'on peut purifier par la rectification. Cette huile est très-liquide lorsqu'elle est chaude; mais, en se refroidissant et en restant exposée à l'air, elle devient plus épaisse. Le degré où elle bout est placé à 132 degrés; elle brûle avec une fumée dense et elle est soluble dans l'alcool.

4^gr^,3, brûlés avec l'oxyde de cuivre, donnent 13,59 CO_2 et 4,465 HO; ce qui équivaut à

Carbone.......	86,22
Hydrogène.....	11,53
Oxygène.......	2,25
	100,00

ce qui correspond à peu près à

38 at. de carbone........	85,64
30 at. d'hydrogène.......	11,27
1 at. d'oxygène.........	3,09
	100,00

La formule de la production de ce corps serait donc la suivante :

$$\begin{array}{ll} \text{Dammarane....} & C_{40}\ H_{31}\ O_{6} \\ \text{Dammarone....} & \underline{C_{38}\ H_{30}\ O_{1}} \\ & \ \ 2\ \ \ \ 1\ \ \ \ 5 = 2\,CO_2 + HO. \end{array}$$

Le docteur French, de Londres, dans son *Art de la distillation*, publié en 1664, établit qu'au moyen de la chaux on peut extraire les huiles des *résines*, *gommes*, *graisses* et *matières huileuses*. Pour les obtenir il dit qu'on doit distiller 1 livre de celles-ci avec 3 livres de poudre de chaux non délayée. Je n'ai pu trouver aucune indication de ces faits dans Glauber, ni dans aucun écrivain antérieur.

Les expériences précédentes nous permettent d'établir quelques idées générales basées sur une série de faits, et servent à confirmer l'idée de l'analogie des résines et de leur rapport avec les huiles de térébenthine. Les résines offrent quelque intérêt par leur analogie avec d'autres corps d'origine végétale ou animale. Il reste à savoir si leurs huiles fondamentales proviennent de la désoxydation d'autres corps végétaux fournis d'une plus grande dose d'oxygène, ou si elles sont formées directement par leurs principes constituants.

pris à l'état libre ou gazeux. S'il est vrai que les plantes ne dégagent aucune chaleur (quoiqu'on puisse difficilement comprendre comment les gaz peuvent se condenser sans ce dégagement), il s'ensuit que ni les combinaisons de carbone et d'oxygène, ni la combustion propre, telle qu'elle a lieu dans le règne animal, ne peut exister dans les plantes. Mais l'opinion de Brongniart, qui établit que les plantes dégagent de la chaleur dans la fécondation, que l'oxygène est absorbé et que l'acide carbonique s'exhale, s'accorde avec l'idée que la combustion peut avoir lieu aussi bien dans les plantes que dans les animaux. Si on admet cette possibilité dans les plantes, elle donne beaucoup plus de clarté au tableau suivant, qui représente une série descendante dans laquelle on a introduit quelques corps d'origne animale, afin de pouvoir établir une comparaison plus étendue.

Protéine..................	$C_{48}\ H_{36}\ O_{14}\ N_{6}$
Gomme..................	$C_{48}\ H_{44}\ O_{44}$
Amidon..................	$C_{48}\ H_{40}\ O_{40}$
Base de la canne à sucre.	$C_{48}\ H_{36}\ O_{36}$
Graisse....	$C_{44}\ H_{40}\ O_{4}$
Cire d'abeille...........	$C_{40}\ H_{40}\ O_{2}$
Dammarane..	$C_{40}\ H_{31}\ O_{6}$
Cholestérine............	$C_{36}\ H_{32}\ O$
Dammarone............	$C_{36}\ H_{30}$
Base des résines.........	$C_{40}\ H_{32}$

On remarque dans ce tableau l'analogie de l'amidon, de la gomme et du sucre, et en effet les opérations artificielles et les changements produits par la végétation amènent la transformation du premier de ces corps pour former le dernier.

La conversion du sucre et du miel en cire, opérée par les abeilles, a été démontrée il y a longtemps par Huber, et récemment rappelée par Liebig pour faire voir le rôle que les corps de la classe des sucres jouent dans l'économie de la respiration. La position intermédiaire que la graisse tient entre le sucre et la cire paraît la placer comme un point d'arrêt dans la série de réduction. L'analogie entre la cire et la cholestérine est frappante comme provenant tous les deux d'une base amylacée ou saccharine; et ayant obtenu de la dernière des corps qui ont beaucoup d'analogie avec ceux du type térébenthine et naphte, je me suis doublement senti porté à croire que la cholestérine est la cire des animaux mammifères. Les rapports de la résine avec ces corps sont suffisamment clairs.

DE LA PRÉPARATION DE LA COUCHE SENSIBLE QUI DOIT RECEVOIR L'IMAGE DE LA CHAMBRE NOIRE;

PAR MM. BELFIELD-LEFÈVRE ET LÉON FOUCAULT.

M. Daguerre a signalé l'existence d'une couche de matière organique à la surface d'une plaque d'argent polie et desséchée par les procédés usuels. Il a considéré cette matière organique comme un obstacle important à la formation de l'image; et il a proposé un procédé dont le but, sinon le résultat, était de dépouiller entièrement la surface métallique de toute matière étrangère, pour l'exposer chimiquement à la vapeur de l'iode.

Nos expériences tendent à montrer que cette couche de matière organique, dont l'existence ne saurait faire doute, est loin d'exercer sur la formation de l'image l'influence fâcheuse que lui a attribuée M. Daguerre. Cette influence paraît, au contraire, être toute favorable; à ce point qu'il y a quelque lieu de douter si l'image daguerrienne pourrait se produire dans toute sa perfection sur une surface métallique chimiquement pure.

Cette donnée admise, on comprend que l'opération principale du procédé de M. Daguerre, la préparation de la surface de l'argent, change entièrement de caractère, cette opération n'ayant plus pour but de dépouiller cette surface de tous corps étrangers, mais bien d'y étendre uniformément une couche de vernis infiniment mince.

Voici un mode assez simple d'atteindre à ce dernier but: ayant fait choix d'une surface d'argent dont la planimétrie et la continuité soient suffisamment parfaites, on la polit superficiellement à l'aide d'une poudre de ponce *desséchée* et de quelques gouttes d'essence de térébenthine *non rectifiée*. L'évaporation de la portion volatile de l'essence laisse pour résidu à la surface de la plaque une couche pulvérulente grisâtre, dont elle se dépouille avec une facilité extrême, et au-dessous de laquelle elle apparaît parfaitement nette et brillante. Il ne reste plus qu'à atténuer la pellicule résineuse adhérente, soit en en dissolvant une portion à l'aide de l'alcool absolu, soit en l'usant mécaniquement à l'aide des poudres sèches. Les personnes qui ont coutume d'interroger les surfaces métalliques à l'aide du souffle condensé sauront facilement reconnaître les moindres défauts dans la continuité de la couche résineuse. Un peu de poudre d'amidon pourra être employée à égaliser en dernier lieu la surface du vernis.

Exposée à la vapeur de l'iode, la plaque ainsi vernie se comporte exactement comme une plaque préparée et desséchée avec

le plus grand soin par les procédés ordinaires. Les teintes se succèdent avec la même rapidité dans le même ordre, et les nuances ont la même valeur. D'ailleurs, les tons seront d'autant plus chauds et plus francs, la série sera d'autant plus nette et plus tranchée, que la pellicule organique sera plus mince et plus exempte de toute trace de vapeur d'eau.

Soumise à l'action de la lumière dans la chambre noire, la couche sensible ainsi préparée se comporte exactement comme la couche iodurée obtenue par les méthodes usuelles. L'image s'y produit de la même manière et dans le même temps.

Mais l'exposition de la couche iodurée ainsi préparée à la vapeur du brome présente cette particularité remarquable, qu'un léger excès dans la quantité de vapeur absorbée ne donne plus naissance au phénomène désigné sous le nom de *voile de brome*. Un faible excès de brome ne s'annonce que par l'aspect de grisaille que prend l'image sous la vapeur du mercure, aspect qui devient de plus en plus prononcé jusqu'à ce que l'image s'éteigne sous une cendrée blanchâtre. Toutefois une exposition prolongée à un grand excès de brome désorganise entièrement la couche sensible, et la vapeur du mercure n'y fait plus apparaître que de larges taches d'un brun rougeâtre et à bords déchiquetés.

De l'ensemble de nos expériences nous pensons pouvoir conclure :

1°. Que l'image daguerrienne se forme dans l'épaisseur d'une couche organique étendue par le polissage à la surface de l'argent;

2°. Que cette couche organique, suffisamment épaisse et convenablement choisie, prévient la formation du voile de brome, et permet ainsi de donner toujours son maximum de sensibilité à la couche impressionnable.



OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — DÉCEMBRE 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	756,20	+ 10,2		756,14	+ 10,8		756,47	+ 9,0		758,40	+ 7,1		+ 11,1	+ 6,5	Couvert, pluie fine....	N. O.
2	761,18	+ 7,0		761,89	+ 7,6		762,70	+ 8,0		764,58	+ 7,1		+ 8,2	+ 6,9	Couvert	N. faible.
3	768,20	+ 5,0		768,05	+ 5,9		768,32	+ 6,0		769,56	+ 6,6		+ 6,9	+ 3,1	Couvert	O. N. O.
4	768,83	+ 7,2		768,68	+ 9,2		768,31	+ 8,9		767,91	+ 7,8		+ 9,8	+ 6,5	Couvert..............	N. O.
5	767,25	+ 6,2		766,43	+ 6,1		766,04	+ 5,9		765,64	+ 5,9		+ 5,9	+ 3,2	Couvert	S. O.
6	768,30	+ 9,3		768,85	+ 10,5		769,24	+ 9,1		770,48	+ 6,7		+ 11,0	+ 6,9	Nuageux	O.
7	769,61	+ 6,8		768,27	+ 7,5		766,54	+ 6,2		764,17	+ 8,8		+ 11,0	+ 4,9	Nuageux et vapeurs...	O. S. O.
8	764,57	+ 10,9		764,37	+ 12,0		764,01	+ 11,5		764,81	+ 10,2		+ 12,7	+ 10,3	Quelques éclaircies...	O. fort.
9	765,18	+ 9,0		763,15	+ 9,3		764,55	+ 9,4		763,38	+ 8,1		+ 10,0	+ 8,8	Couvert..............	O.
10	765,50	+ 7,5		765,36	+ 7,9		765,04	+ 7,9		766,14	+ 6,5		+ 8,5	+ 7,0	Couvert	N.
11	766,04	+ 1,8		765,89	+ 3,1		765,71	+ 3,6		766,00	0,0		+ 4,6	+ 1,7	Beau..................	E.
12	768,10	+ 1,4		768,64	+ 1,9		768,33	+ 2,5		770,00	— 0,7		+ 3,3	— 1,7	Beau..................	E. S. E.
13	769,86	— 3,0		769,96	— 2,3		769,47	— 2,2		770,04	— 3,9		— 1,9	— 4,0	Brouillard épais......	S. E.
14	772,83	— 1,6		773,14	— 1,2		773,18	— 1,6		773,62	— 2,5		— 0,9	— 4,0	Couv., brouillard....	N. O.
15	772,02	— 1,3		771,54	+ 0,9		770,04	+ 3,5		769,97	+ 4,3		+ 4,8	— 3,5	Couvert..............	S. S. E.
16	769,37	+ 5,6		769,24	+ 7,2		768,35	+ 8,4		769,37	+ 7,8		+ 8,8	+ 4,0	Couvert.	S. O.
17	770,00	+ 7,9		769,80	+ 8,4		769,66	+ 8,3		770,16	+ 8,0		+ 9,0	+ 7,0	Couvert..............	S. O.
18	770,00	+ 4,5		769,85	+ 5,4		769,26	+ 6,0		769,18	+ 5,8		+ 8,3	+ 4,3	Brouillard épais......	S. O.
19	770,44	+ 2,0		769,88	+ 3,1		769,55	+ 3,0		770,42	+ 2,2		+ 5,4	+ 1,9	Couv. uniformément..	S. E. faible.
20	770,24	+ 1,3		769,68	+ 1,4		768,93	+ 1,2		768,70	+ 1,5		+ 1,8	+ 1,0	Couv. uniformément..	S. E.
21	770,51	+ 2,4		770,27	+ 3,0		770,08	+ 3,2		770,78	+ 2,4		+ 3,7	+ 1,0	Couv. uniformément..	S. E.
22	771,46	+ 1,9		770,98	+ 3,2		770,76	+ 3,4		771,47	+ 1,8		+ 4,2	+ 1,8	Couv. uniformément..	S. E.
23	772,24	+ 2,8		771,80	+ 4,2		771,68	+ 4,3		771,78	+ 3,3		+ 4,6	+ 1,2	Couv. uniformément..	S. S. E.
24	771,96	+ 2,8		771,61	+ 4,7		771,57	+ 4,8		771,33	+ 4,7		+ 5,1	+ 2,2	Couv. uniformément..	S. E.
25	769,31	+ 5,9		768,09	+ 7,5		767,37	+ 8,8		767,49	+ 7,3		+ 9,2	+ 4,9	Très-nuag. et vapeurs	E. N. E.
26	769,14	+ 1,0		769,06	+ 1,6		769,30	+ 1,7		770,34	+ 2,2		+ 2,4	+ 1,2	Couv. uniformément..	S.
27	771,04	+ 3,1		770,98	+ 4,5		770,54	+ 4,9		771,02	+ 4,6		+ 5,2	+ 2,0	Couv. uniformément..	S.
28	771,39	+ 4,8		771,21	+ 4,9		770,76	+ 5,4		770,67	+ 5,0		+ 5,9	+ 4,2	Couv. uniformément..	S.
29	769,77	+ 3,5		769,10	+ 2,9		768,49	+ 2,3		768,06	+ 0,6		+ 3,2	+ 0,7	Couv. uniformément.	S.
30	766,25	+ 0,2		765,21	+ 0,4		764,34	0,0		762,86	— 0,6		+ 6,9	— 0,2	Couv. uniformément..	S. E.
31	761,93	— 0,2		760,99	+ 2,0		760,13	+ 2,7		758,37	+ 0,5		+ 3,0	— 1,6	Couv. uniformément..	S.
1	765,48	+ 7,9		765,32	+ 8,7		763,12	+ 8,2		765,71	+ 7,5		+ 9,6	+ 6,7	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	769,89	+ 2,0		769,76	+ 3,1		769,27	+ 3,3		769,75	+ 2,2		+ 3,9	+ 0,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 1,017
3	769,55	+ 2,5		769,03	+ 3,5		768,63	+ 3,8		763,57	+ 2,9		+ 4,3	+ 1,6	... Moy. du 21 au 31	Terr. 0,810
	768,35	+ 4,1		768,07	+ 5,1		767,71	+ 5,0		768,03	+ 4,2		+ 5,9	+ 2,9	... Moyenne du mois.......	+ 4,4

TABLE DES MATIÈRES,

Tome IX. (3me Série.)

PLANCHES.

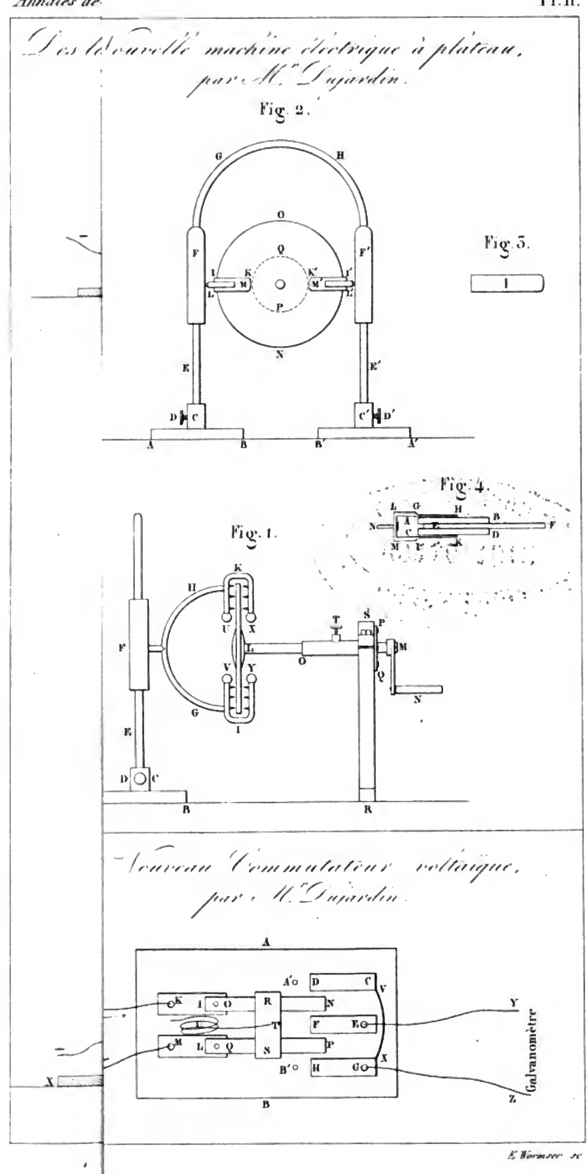
FIN DE LA TABLE DU TOME NEUVIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

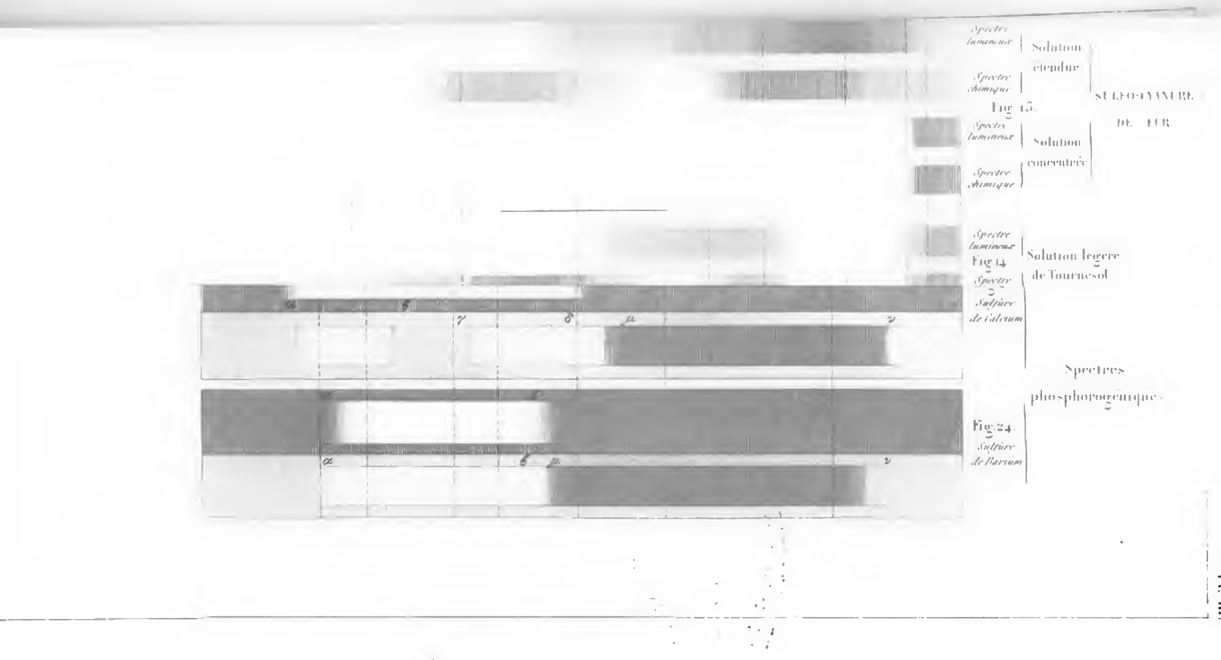


De Mirbel et Payen, direx

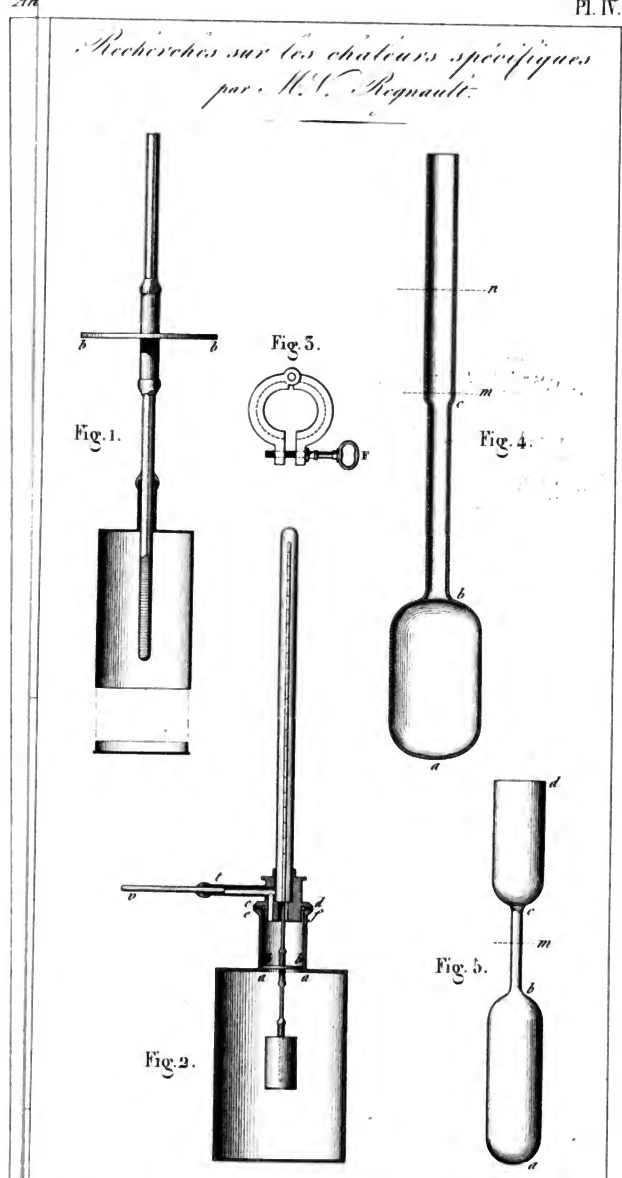

BIBLIOTECA


Nouvelle machine électrique à plateau,
par Mr Dujardin.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
Fig. 1.
Nouveau Commutateur voltaïque,
par Mr Dujardin.
Galvanomètre
E. Wormser sc.


BIBLIOTECA


Spectre lumineux
Solution étendue
Spectre chimique
Fig. 13.
SULFO-CYANURE DE FER
Spectre lumineux
Solution concentrée
Spectre chimique
Spectre lumineux
Fig. 14
Spectre chimique
Solution légère de Tournesol
Sulfure de Calcium
Spectres phosphorogéniques
Fig. 24.
Sulfure de Barium
α
γ
δ
μ
ν

Pl. III.


Recherches sur les chaleurs spécifiques
par M. V. Regnault.
Fig. 1.
b
b
Fig. 3.
r
Fig. 4.
n
m
c
b
a
Fig. 2.
t
v
c
c
d
f
b
b
a
a
Fig. 5.
d
c
m
b
a

E. Wormser sc.


BIBLIOTECA

